

**SIFAT FISIKA–KIMIA TANAH SEBAGAI INDIKATOR
KETERSEDIAAN LOGAM BERAT Cu DAN Zn DI BADAN
AIR**

TESIS

Untuk Memenuhi Persyaratan
Memperoleh Gelar Magister Sains dalam Bidang Kimia



Oleh
RIFNIDA AZMI FITRATIAN
166090200011003

**PROGRAM MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG
2019**

**Sifat Fisika–Kimia Tanah Sebagai Indikator Ketersediaan Logam
Berat Cu dan Zn di Badan Air**

TESIS

Untuk Memenuhi Persyaratan
Memperoleh Gelar Magister Sains dalam Bidang Kimia



Oleh:

RIFNIDA AZMI FITRATIAN

166090200011003

**PROGRAM STUDI ILMU KIMIA
BIDANG MINAT KIMIA LINGKUNGAN**

**PROGRAM MAGISTER KIMIA
FAKULTAS MATEMATIKA DAN ILMU PENGETAHUAN ALAM
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
MALANG**

2019

LEMBAR PENGESAHAN TESIS

**SIFAT FISIKA–KIMIA TANAH SEBAGAI INDIKATOR
KETERSEDIAAN LOGAM BERAT Cu DAN Zn DI BADAN AIR**

Oleh:

RIFNIDA AZMI FITRATIAN

166090200011003

Telah dipertahankan di depan Majelis Penguji

Pada tanggal 3 Januari 2019

Dan dinyatakan memenuhi syarat untuk memperoleh gelar Master Sains dalam
bidang Kimia

Menyetujui

Komisi Pembimbing

Ketua Pembimbing

Anggota

Barlah Rumhayati, S.Si., M.Si., Ph.D
NIP. 197404292000032001

Andi Kurniawan, S.Pi., M.Eng., D.Sc
NIP. 197903312005011003

Mengetahui,

Ketua Program Studi S2 Kimia

Fakultas MIPA Universitas Brawijaya

Siti Mariyah Ulfa, S.Si., M.Sc, Dr.Sc
NIP. 198104062005022009

**SIFAT FISIKA–KIMIA TANAH SEBAGAI INDIKATOR
KETERSEDIAAN LOGAM BERAT Cu DAN Zn DI BADAN AIR**

Nama : Rifnida Azmi Fitratian
NIM : 166090200011003
Program Studi : S2 Kimia
Minat : Kimia Lingkungan

KOMISI PEMBIMBING

Ketua : Barlah Rumhayati, S.Si., M.Si., Ph.D
Anggota : Andi Kurniawan, S.Pi., M.Eng., D.Sc

TIM DOSEN PENGUJI

Dosen Penguji 1 : Dr. Ir. Adam Wiryawan, MS
Dosen Penguji 2 : Siti Mariyah Ulfa, S.Si., M.Sc., Dr.Sc

Tanggal Ujian : Kamis, 3 Januari 2019

PERNYATAAN ORISINALITAS TESIS

Saya yang bertandatangan di bawah ini:

Nama : Rifnida Azmi Fitratian

NIM : 166090200011003

Jurusan : Kimia

Judul Tesis : Sifat Fisika–Kimia Tanah sebagai Indikator Ketersediaan Logam
Berat Cu dan Zn di Badan Air

Dengan ini menyatakan bahwa:

1. Sebenar–benarnya bahwa sepanjang pengetahuan saya, di dalam naskah tesis ini tidak terdapat karya ilmiah yang pernah diajukan oleh orang lain untuk memperoleh gelar akademik di suatu Perguruan Tinggi dan tidak terdapat karya atau pendapat yang pernah ditulis atau diterbitkan oleh orang lain, kecuali yang secara tertulis dikutip dalam naskah ini dan disebutkan dalam sumber kutipan dan daftar pustaka.
2. Apabila ternyata di dalam naskah tesis ini dapat dibuktikan terdapat unsur–unsur plagiasi, saya bersedia tesis (MAGISTER) dibatalkan, serta diproses sesuai dengan peraturan perundang–undangan yang berlaku. (Undang–undang No. 20 Tahun 2003, Pasal 25 Ayat 2 dan Pasal 70).

Demikian pernyataan ini dibuat dengan segala kesadaran.

Malang, 3 Januari 2019

Yang menyatakan,

Rifnida Azmi Fitratian
NIM. 166090200011003

RIWAYAT HIDUP

DATA PRIBADI

Nama Lengkap : Rifnida Azmi Fitratian
NIM : 166090200011003
Tempat dan Tanggal Lahir : Dabo Singkep, 30 Agustus 1993
Alamat : Jl. Gadang IV/33 RT/RW. 002/007
Kel. Gadang, Kec. Sukun, Malang
Email : tian.azmi@gmail.com

RIWAYAT PENDIDIKAN

- SD Negeri 2 Singkep (1999–2005)
- SMP Negeri 2 Singkep (2005–2008)
- SMA Negeri 1 Singkep (2008–2011)
- S1 Program Studi Ilmu Kimia, Fakultas MIPA Universitas Negeri Malang (2011–2015)
- S2 Program Studi Ilmu Kimia, Fakultas MIPA Universitas Brawijaya, Malang (2017–2019)

PENELITIAN/PUBLIKASI

1. The Bioavailability and Risk Potential of Copper and Zinc of Soil as An Indicator Heavy Metals Contamination in The Aquatic System in Sumber Nyolo, Karangploso, East Java. Journal of Pure and Applied Chemistry Research (JPACR), accepted, 2018.

RINGKASAN

RIFNIDA AZMI FITRATIAN. Program Pascasarjana Universitas Brawijaya, 3 Januari 2019. Sifat Fisika–Kimia Tanah sebagai Indikator Ketersediaan Logam Berat Cu dan Zn di Badan Air; Komisi Pembimbing, Ketua: Barlah Rumhayati, S.Si., M.Si., Ph.D., Anggota: Andi Kurniawan, S.Pi., M.Eng., D.Sc.

Tanah merupakan salah satu tempat penyimpanan bahan–bahan pencemar yang diakibatkan oleh aktivitas alamiah maupun manusia. Distribusi polutan di tanah tergantung pada sifat fisika–kimia tanah, antara lain pH, bahan organik, kapasitas tukar kation (KTK), potensial redoks dan ukuran partikel tanah. Adanya perubahan kondisi lingkungan, misalnya alih guna lahan, menyebabkan perubahan sifat fisika dan kimia tanah sehingga mempengaruhi mobilitas polutan yang ada di tanah menuju badan air.

Salah satu polutan yang ada di tanah adalah logam berat. Cu dan Zn merupakan logam berat esensial yang dibutuhkan oleh organisme dalam konsentrasi kecil. Logam tersebut dapat menimbulkan efek racun jika dalam jumlah yang berlebihan. Di tanah, logam berat terdapat dalam berbagai fraksi. Penentuan fraksi geokimia logam berat dalam tanah penting untuk menilai potensi toksisitasnya. Fraksi logam berat di tanah adalah fraksi *exchangeable* dan terikat karbonat (F1), fraksi *reducible* atau Fe-Mn oksida (F2), fraksi *oxidisable* atau terikat pada bahan organik (F3), dan fraksi residual (F4). Fraksi 1 hingga 3 logam berat dalam tanah merupakan fraksi nonresisten. Logam berat dalam fraksi nonresisten bersifat labil, mobilitasnya tinggi, dan dapat diadsorpsi oleh biota. Distribusi fraksi geokimia logam berat dalam tanah dipengaruhi oleh sifat fisika dan kimia tanah. Dengan mengetahui sifat fisika–kimia tanah yang dominan terhadap fraksi nonresisten serta potensi resiko tanah maka dapat diprediksi tingkat ketersediaan logam berat di badan air yang berasal dari tanah.

Penelitian yang telah dilakukan bertujuan untuk mengevaluasi potensi tanah sebagai indikator ketersediaan logam berat di badan air. Masalah yang dipecahkan dalam penelitian adalah penentuan sifat fisika–kimia tanah, penentuan distribusi fraksi geokimia logam Cu dan Zn dalam tanah, penentuan sifat fisika–kimia tanah yang dominan berkorelasi positif terhadap fraksi geokimia Cu dan Zn di tanah, dan penentuan potensi resiko tanah menggunakan nilai *Risk Assessment Code* (RAC).

Sampel tanah diambil dari Sumber Nyolo. Sumber Nyolo terletak di desa Ngenep, Kecamatan Karangploso, Kabupaten Malang merupakan lahan agroforestri yang di dalamnya terdapat sumber mata air yang banyak dimanfaatkan oleh warga sekitar untuk berbagai aktivitas yaitu digunakan untuk aktivitas rumah tangga, irigasi sawah dan perkebunan. Sifat fisika–kimia tanah yang ditentukan adalah tekstur tanah, pH tanah, potensial redoks, bahan organik tanah, dan kapasitas tukar kation (KTK). Metode yang digunakan dalam penentuan fraksi geokimia logam berat Cu dan Zn adalah metode ekstraksi bertahap *Community Bureau of Reference* (BCR) termodifikasi dengan pembagian menjadi empat fraksi logam berat. Korelasi sifat fisika–kimia tanah terhadap konsentrasi fraksi geokimia tanah dianalisis menggunakan uji korelasi Pearson. Potensi resiko tanah sebagai sumber logam berat bagi perairan dapat dievaluasi menggunakan nilai RAC yang merupakan persentase fraksi 1 terhadap total fraksi logam berat di tanah.

Hasil penelitian menunjukkan bahwa sifat fisika–kimia tanah di Sumber Nyolo yaitu tanah di lokasi yang diteliti mempunyai pH netral (6,9–7,4). Pada pH tersebut, koloid oksi/hidroksi tanah terdapat dalam bentuk Fe_2O_3 dan FeOOH yang dapat mengikat logam berat. Nilai potensial redoks tanah berkisar antara 310 mV–335 mV menunjukkan bahwa tanah di Sumber Nyolo dalam kondisi teroksidasi dan oksik. Tanah yang diamati mempunyai ukuran partikel liat yaitu berkisar 30%–55% dan bahan organik tanah sebesar 3,67%–4,55%. Hal ini menghasilkan nilai KTK tanah sebesar 27,87 meq/100g–31,97 meq/100g. Sebagai akibatnya, tanah di Sumber Nyolo dapat menyerap logam berat melalui pembentukan senyawa kompleks dengan bahan organik tanah dan melalui pertukaran ion dengan kation–kation tanah.

Berdasarkan persen distribusi fraksi, logam Cu dominan dalam bentuk fraksi resisten (F4) (57%), sedangkan logam Zn yang dominan sebagai fraksi nonresisten (F1, F2, dan F3) (59%). Sebagai fraksi dengan mobilitas tinggi (F1) logam Cu lebih dominan dibandingkan dengan logam Zn. Hal ini berarti Cu mempunyai mobilitas lebih besar daripada Zn, sehingga logam Cu lebih mudah lepas ke badan air. Hasil uji korelasi Pearson menunjukkan bahwa pH, potensial redoks, dan KTK berkorelasi positif terhadap fraksi nonresisten Cu dan Zn, sehingga perubahan sifat–sifat tersebut dapat menyebabkan mobilisasi Cu dan Zn dari tanah ke badan air.

Namun berdasarkan nilai RAC dan sifat fisika–kimia yang dimiliki, tanah di Sumber Nyolo tidak berpotensi dalam menyediakan Cu dan Zn di badan air, dengan nilai RAC Cu dan Zn masing–masing sebesar 0,13% dan 0,04%.

Berdasarkan hasil yang didapatkan dapat disimpulkan bahwa dengan mengetahui sifat fisika dan kimia tanah yang berkorelasi positif terhadap fraksi nonresisten Cu dan Zn dalam tanah, tanah merupakan indikator bagi ketersediaan Cu dan Zn di badan air.

SUMMARY

RIFNIDA AZMI FITRATIAN. Magister Program of Brawijaya University, 3 January 2019. Physical and Chemical Properties of Soil as Availability Indicators of Heavy Metals Cu and Zn in The Aquatic System. Supervisor: Barlah Rumhayati, S.Si., M.Si., Ph.D., Co-Supervisor: Andi Kurniawan, S.Pi., M.Eng., D.Sc.

Soil can act as a pollutants reservoir caused by natural and human activities. The distribution of pollutants in soil depends on the physical–chemical properties of the soil, including pH, organic matter, cation exchange capacity (CEC), redox potential, and soil particle size. There is change in environmental conditions, such as land use change, causing changes in the physical and chemical properties of the soil which affect the mobility of pollutants in the soil to water body.

Such of the pollutants in soil is heavy metals. Cu and Zn are essential heavy metals needed by organisms at low concentration. The metals can cause toxic effects if in excessive amounts. In soil, heavy metals are found in various fractions. Determination of geochemical fractions of heavy metals in the soil is important to assess its potential for toxicity. Heavy metal in soil is fractionated into exchangeable and carbonate (F1) fractions, reducible or Fe–Mn oxide (F2) fractions, oxidisable or bound to organic matter (F3) fractions, and residual fractions (F4). Fraction 1 to fraction 3 of heavy metals in the soil are nonresistant fraction. Nonresistant fractions of heavy metals are labile, high mobility, and adsorbed by biota. The Distribution of heavy metal geochemical fractions in soil is influenced by physical–chemical properties of the soil. By understanding the dominant physical–chemical properties of the soil to nonresistant fractions and potential risk of soil, the potential of soil as an indicator for the heavy metals availability in bodies of water can be predicted.

The aim of research was to evaluate potential of soil as an indicator for the availability of heavy metals in water bodies. The problems solved in the study were the determination of soil–physicochemical properties, determination of the geochemical fraction distribution of Cu and Zn metals in soil, determination of soil physical–chemical properties which were dominantly positively correlated with geochemical fractions of Cu and Zn in soil, and determination of potential risk of soil using Risk Assessment Code (RAC) value. Soil samples were taken from

Sumber Nyolo. Sumber Nyolo is located in Ngenep, Karangploso, Malang Regency. It is an agroforestry land where there are springs which are used by local residents for several activities, such as for household activities and irrigation. The physical–chemical properties of soil determined were particle size of soil, soil pH, soil redox potential, soil organic matter, and cation exchange capacity (CEC). The geochemical fractions of heavy metals Cu and Zn was extracted from soil using the Community Bureau of Reference (BCR) modified sequential extraction by dividing it into four heavy metal fractions. Correlations of physicochemical properties of the soil to the geochemical fractions of heavy metals was analyzed using the Pearson correlation test. The potential risk of soil as a source of heavy metals for waters was evaluated using the RAC value as the percentage of F1 to the total fraction of heavy metals in the soil.

The results showed that physico–chemical properties of soil in Sumber Nyolo had a neutral pH (6,9–7,4). At this pH, the oxy/hydroxide colloid in soil can be formed were Fe_2O_3 and FeOOH . The soil redox potential was in range from 310 mV to 335 mV, indicates that the soil is oxidized and oxic. The evaluated soil had clay particle size from 30%–55%, and the organic matter concentration from 3,67% to 4,55%. It results in the CEC value of 27,87 meq/100g–31,97 meq/100g. As results, soil of Sumber Nyolo could adsorb heavy metals by formation of complex compound with the soil organic matter and by ion exchange with soil cations.

Based on percent distribution, Cu was dominant in the form of resistant fraction (F4) (57%), while Zn metal was dominant as a nonresistant fraction (F1, F2, and F3) (59%). As high mobility fraction (F1), Cu was more dominant than Zn. This means that Cu has greater mobility than Zn so that Cu metal is more easily released into water bodies. The results of the Pearson correlation test showed that pH, redox potential, and CEC were positively correlated with Cu and Zn nonresistant fraction, so that changes in these properties could cause mobilization of Cu and Zn from the soil to water body. However, based on RAC value and the soil physical–chemical properties, the soil in Sumber Nyolo has no potential in providing Cu and Zn in the water body, with RAC values of Cu and Zn were 0.13% and 0.04%, respectively.

Based on the results obtained it can be concluded that by understanding physical–chemical properties of soil which are positively correlated with Cu and Zn nonresistant fraction in soil, soil can be an indicator of the availability of Cu and Zn in water body.

KATA PENGANTAR

Puji syukur dipanjatkan kepada Allah SWT atas berkat, rahmat, dan karunia-Nya sehingga penulis dapat menyelesaikan penulisan tesis dengan judul “Sifat Fisika–Kimia Tanah sebagai Indikator Ketersediaan Logam Berat Cu dan Zn di Badan Air”. Penelitian dan penulisan tidak terlepas dari bantuan dan bimbingan berbagai pihak dalam persiapan, pelaksanaan, dan penyelesaian penelitian hingga penyusunan tesis ini. Penulis mengucapkan terima kasih kepada:

1. Ibu Barlah Rumhayati, S.Si., M.Si., Ph.D selaku dosen pembimbing I atas ilmu, bimbingan, dan pengarahan yang telah diberikan kepada penulis selama penelitian dan penyusunan tesis ini.
2. Bapak Andi Kurniawan, S.Pi., M.Eng., D.Sc selaku dosen pembimbing II atas ilmu, bimbingan, dan pengarahan yang telah diberikan kepada penulis selama penelitian dan penyusunan tesis ini.
3. Bapak Dr. Ir. Adam Wiryawan, MS dan Ibu Siti Mariyah Ulfa, S.Si., M.Sc., Dr.Sc selaku dosen penguji yang telah memberikan segala masukan dan saran kepada penulis untuk perbaikan naskah tesis ini.
4. Seluruh dosen kimia untuk semua bimbingan dan ilmu yang telah diberikan kepada penulis selama studi.
5. Staf jurusan kimia serta pihak Fakultas MIPA yang telah membantu selama proses perkuliahan maupun penelitian.
6. Kedua orang tua, kakak, adik, dan keluarga terdekat penulis, terima kasih atas doa, kasih sayang, cinta, serta dukungan yang diberikan kepada penulis selama ini.
7. Semua rekan-rekan di Jurusan Kimia Universitas Brawijaya, terutama teman-teman pascasarjana angkatan 2016 dan 2017 yang telah membantu serta setia memberikan semangat kepada penulis.
8. Semua pihak-pihak yang tidak dapat saya tuliskan satu persatu. Terima kasih atas doa, bantuan dan dukungan yang telah diberikan.

Penulis menyadari bahwa tesis ini jauh dari sempurna sehingga saran dan kritik yang bersifat membangun penulis harapkan demi sempurnanya tesis ini.

Penulis berharap semoga tesis ini dapat bermanfaat bagi yang memerlukan. Semoga Allah SWT memberikan pahala yang berlipat ganda kepada semua pihak yang telah membantu penulis. Semoga ilmu yang penulis peroleh dapat bermanfaat bagi penulis, masyarakat, dan akademisi. Amin.

Malang, 3 Januari 2019

Penulis

DAFTAR ISI

	Halaman
HALAMAN JUDUL	i
LEMBAR PENGESAHAN	ii
PERNYATAAN ORISINALITAS TESIS	iv
RIWAYAT HIDUP	v
RINGKASAN	vi
SUMMARY	ix
KATA PENGANTAR	xii
DAFTAR ISI	xiv
DAFTAR TABEL	xvii
DAFTAR GAMBAR	xix
DAFTAR ISTILAH DAN SINGKATAN	xxi
DAFTAR LAMPIRAN	xxii
 BAB I PENDAHULUAN	
1.1. Latar Belakang.....	1
1.2. Rumusan Masalah.....	5
1.3. Tujuan Penelitian.....	6
1.4. Batasan Masalah.....	6
1.5. Manfaat Penelitian.....	6
 BAB II TINJAUAN PUSTAKA	
2.1. Sumber Nyolo.....	8
2.2. Tanah.....	9
2.2.1. Komponen Cair atau Larutan Tanah.....	9
2.2.2. Komponen Padat.....	10
2.2.2.1. Komponen Anorganik.....	10
2.2.2.2. Komponen Organik.....	11
2.2.3. Horison Tanah.....	12
2.3. Klasifikasi Tanah.....	13
2.4. Logam Berat dalam Tanah.....	15
2.4.1. Logam Berat Tembaga (Cu).....	18
2.4.2. Logam Berat Zink (Zn).....	19
2.5. Sifat–sifat Tanah yang Mempengaruhi Distribusi Logam Berat dalam Tanah.....	

2.5.1. Sifat Fisika Tanah.....	20
2.5.1.1. Tekstur Tanah.....	20
2.5.2. Sifat Kimia Tanah.....	20
2.5.2.1. pH Tanah.....	23
2.5.2.2. Bahan Organik Tanah.....	23
2.5.2.3. Kapasitas Tukar Kation (KTK).....	23
2.5.2.4. Potensial Redoks dalam Tanah.....	26
2.6. Metode Fraksionasi Logam Berat di Tanah.....	27
2.7. Uji Korelasi Pearson.....	29
2.8. Analisis Logam Berat dengan <i>Atomic Adsorption Spectrophotometer</i> (AAS).....	30
2.9. Evaluasi Potensi Tanah sebagai Sumber Kontaminan Logam Berat dengan Metode <i>Risk Assessment Code</i> (RAC).....	31
2.10. Baku Mutu Logam Berat di Perairan.....	33
	34

BAB III KONSEP PENELITIAN

3.1. Kerangka Konsep.....	36
3.2. Kerangka Operasional.....	37
3.3. Hipotesis Penelitian.....	39

BAB IV METODOLOGI PENELITIAN

4.1. Tempat dan Waktu Penelitian.....	40
4.2. Alat dan Bahan.....	40
4.2.1. Alat.....	40
4.2.2. Bahan.....	40
4.3. Tahapan Penelitian.....	40
4.4. Prosedur Kerja.....	41
4.4.1. Pengambilan Sampel Tanah.....	41
4.4.2. <i>Preatreatment</i> Sampel Tanah.....	42
4.4.3. Karakterisasi Sifat Fisika–Kimia Tanah.....	43
4.4.3.1. Analisis Tekstur Tanah dengan Metode Pipet.....	43
4.4.3.2. Analisis pH Tanah Menggunakan pH Meter.....	44
4.4.3.3. Analisis Potensial Redoks dengan ORP Meter.....	44
4.4.3.4. Analisis Bahan Organik Tanah.....	45
4.4.3.5. Analisis Kapasitas Tukar Kation (KTK) Tanah.....	45
4.4.4. Karakterisasi Sifat Fisika–Kimia Air.....	46

4.4.4.1. Analisis Suhu Air.....	46
4.4.4.2. Analisis pH Air.....	46
4.4.4.3. Analisis Potensial Redoks.....	46
4.4.4.4. Analisis Total Padatan Terlarut (TDS).....	46
4.4.4.5. Analisis Daya Hantar Listrik (<i>Electrical Conductivity</i>).....	47
4.4.4.6. Analisis Bahan Organik Air.....	47
4.4.4.7. Penentuan Konsentrasi Logam Terlarut di Air.....	47
4.4.5. Penentuan Fraksi Logam Cu dan Zn dengan Ekstraksi Bertingkat Metode BCR Termodifikasi.....	48
4.4.6. Analisis Konsentrasi Logam Berat Cu dan Zn Menggunakan AAS dengan Metode Adisi Standar.....	50
4.4.7. Uji Korelasi Pearson.....	51
4.4.8. Evaluasi Potensi Tanah sebagai Sumber Kontaminan Logam Berat dengan Metode RAC.....	51
BAB V HASIL DAN PEMBAHASAN	
5.1. Karakteristik Sifat Fisika–Kimia Tanah di Sumber Nyolo.....	52
5.2. Distribusi Fraksi Geokimia Logam Berat Cu dan Zn.....	54
5.3. Uji Korelasi Pearson.....	65
5.3.1. Korelasi Sifat Fisika-Kimia Tanah di Sumber Nyolo terhadap Ketersediaan Logam Cu dan Zn di Badan Air.....	65
5.3.2. Korelasi Sifat Fisika-Kimia Air di Sumber Nyolo terhadap Ketersediaan Logam Cu dan Zn di Badan Air.....	70
5.3.2.1. Analisis Sifat Fisika-Kimia Air.....	71
5.3.2.2. Korelasi Sifat Kimia Air terhadap Fraksi Geokimia Logam Cu dan Zn di Tanah.....	73
5.3.3. Korelasi Fraksi Geokimia Logam Cu dan Zn di Tanah terhadap Ketersediaan Logam Cu dan Zn di Badan Air.....	76
5.4. Evaluasi Potensi Tanah sebagai Sumber Ketersediaan Hayati Logam Cu dan Zn di Badan Air.....	79
BAB VI KESIMPULAN DAN SARAN	
6.1. Kesimpulan.....	81
6.2. Saran.....	82
DAFTAR PUSTAKA.....	83
LAMPIRAN.....	90

DAFTAR TABEL

Tabel 2.1. Efek dari Trace Element pada Tanaman dan Hewan.....	16
Tabel 2.2. Kisaran Logam Berat sebagai Pencemar dalam Tanah dan Tanaman.....	17
Tabel 2.3. Klasifikasi Tekstur Tanah Menurut Beberapa Sistem.....	21
Tabel 2.4. Sifat Luas Permukaan Spesifik dan KTK Beberapa Jenis Liat...	22
Tabel 2.5. Klasifikasi Tanah Ditinjau dari Potensial Redoks.....	28
Tabel 2.6. Urutan Pemanfaatan Elektron Akseptor Utama dalam Tanah, Potensi Kesetimbangan Setengah Reaksi pada pH 7, dan Potensi dari Reaksi-reaksi ini Diukur dalam Tanah	28
Tabel 2.7. <i>Risk Assessment Code</i> (RAC).....	33
Tabel 2.8. Baku Mutu Logam Berat dalam Perairan menurut PP No. 82 Tahun 2001.....	34
Tabel 4.1. Titik Koordinat Pengambilan Sampel.....	41
Tabel 4.2. Kategori Interval Kekuatan Hubungan Korelasi.....	51
Tabel 5.1. Karakterisasi Sifat Fisika dan Kimia Tanah Sumber Nyolo.....	52
Tabel 5.2. Koefisien Korelasi (r) antara Logam Berat di Tanah dengan Sifat Fisika-Kimia Tanah dan Air.....	67
Tabel 5.3. Sifat Fisika dan Kimia Air di Sumber Nyolo.....	71
Tabel 5.4. Risk Assessment Code di Tanah Sumber Nyolo.....	80
Tabel L1. Data Logam Berat Cu untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi I Menggunakan Metode Adisi Standar.....	107
Tabel L2. Data Logam Berat Cu untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi II Menggunakan Metode Adisi Standar.....	108
Tabel L3. Data Logam Berat Cu untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi III Menggunakan Metode Adisi Standar.....	109
Tabel L4. Data Logam Berat Cu untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi IV Menggunakan Metode Adisi Standar.....	110
Tabel L5. Data Logam Berat Zn untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi I Menggunakan Metode Adisi Standar.....	112

Tabel L6. Data Logam Berat Zn untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi II	
Menggunakan Metode Adisi Standar.....	113
Tabel L7. Data Logam Berat Zn untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi III	
Menggunakan Metode Adisi Standar.....	114
Tabel L8. Data Logam Berat Zn untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi IV	
Menggunakan Metode Adisi Standar.....	115
Tabel L9. Data Logam Berat Fe untuk Pengukuran Konsentrasi	
Menggunakan Metode Kurva Standar.....	117
Tabel L10. Data Logam Berat Mn untuk Pengukuran Konsentrasi	
Menggunakan Metode Kurva Standar.....	119
Tabel L11. Kriteria Penilaian Sifat Kimia Tanah.....	123

DAFTAR GAMBAR

Gambar 2.1. (a) Mata Air Nyolo dan (b) Aktivitas Lingkungan Sekitar....	8
Gambar 2.2. Tipikal Horison Tanah	12
Gambar 2.3. Ukuran Relatif Pasir, Debu, dan Liat	20
Gambar 2.4. Diagram Segitiga Tekstur.....	22
Gambar 2.5. (a) Struktrur Asam Humat, dan (b) Struktur Asam Fulvat (Aiken, 1985).....	24
Gambar 2.6. Hubungan Antara Bentuk–bentuk Cu di dalam Tanah	25
Gambar 2.7. Representasi Sederhana tentang Kapasitas Pertukaran	27
Gambar 3.1. Diagram Alir Kerangka Konsep Penelitian	37
Gambar 3.2. Diagram Alir Langkah–langkah Penelitian	38
Gambar 4.1. Peta Lokasi Sampling dengan Peta Kab. Malang (inlet).....	42
Gambar 4.2. Ilustrasi Jarak Pengambilan Sampel Tanah.....	42
Gambar 5.1. Konsentrasi Logam Berat Cu dan Zn di Tanah Sumber Nyolo sebagai (a) F1, (b) F2, (c) F3, dan (d) F4.....	56
Gambar 5.2. Persen Distribusi dari Fraksi Geokimia (a) Logam Cu dan (b) Logam Zn di Tanah Sumber Nyolo.....	58
Gambar 5.3. Konsentrasi Logam Fe dan Mn Total di Tanah Sumber Nyolo.....	60
Gambar 5.4. Perbandingan Konsentrasi Fraksi Resisten dan Non-resisten di Tanah Sumber Nyolo.....	64
Gambar 5.5. Korelasi (a) pH Tanah, (b) Bahan Organik Tanah, dan (c) Liat dengan Logam Fraksi Exchangeable dan Terikat Karbonat (F1).....	66
Gambar 5.6. Korelasi (a) Bahan Organik Tanah dan (b) Tekstur Liat dengan Logam Fraksi (F3).....	69
Gambar 5.7. Korelasi antara Kapasitas Tukar Kation (KTK) dengan (a) Logam F1, (b) Logam F2, dan (c) Logam F3.....	69
Gambar 5.8. Konsentrasi Logam Berat di Badan Air.....	70
Gambar 5.9. Korelasi antara Logam F1 dengan (a) pH Air dan (b) Potensial Redoks Air.....	73

Gambar 5.10. Korelasi antara Logam F2 dengan (a) pH Air dan (b) Potensial Redoks.....	74
Gambar 5.11. Korelasi antara Logam F3 dengan (a) pH Air dan (b) Potensial Redoks Air.....	75
Gambar 5.12. Korelasi antara (a) Logam F1 dengan Logam Cu di Air dan (b) Logam F1 dengan Logam Zn di Air.....	76
Gambar 5.13. Korelasi antara (a) Logam F2 dengan Logam Cu di Air dan (b) Logam F2 dengan Logam Zn di Air.....	77
Gambar 5.14. Korelasi antara (a) Logam F3 dengan Logam Cu di Air dan (b) Logam F3 dengan Logam Zn di Air.....	78

DAFTAR ISTILAH DAN SINGKATAN

Simbol atau Singkatan	Keterangan
$^{\circ}\text{C}$	Derajat celcius
AAS	<i>Atomic Adsorption Spectrophotometer</i>
BCR	<i>Community Bureau of Reference</i>
Cu	Tembaga
EC/DHL	<i>Electrical Conductivity</i> /Daya Hantar Listrik
F1	Fraksi 1 (Fraksi <i>exchangeable</i> dan terikat karbonat)
F2	Fraksi 2 (Fraksi <i>reducible</i> atau Fe–Mn Oksida)
F3	Fraksi 3 (Fraksi <i>Oxidisable</i> atau terikat bahan organik)
F4	Fraksi 4 (Fraksi residual)
Fe	Besi
g	Gram
kg	Kilogram
KTK	Kapasitas tukar kation
L	Liter
M	Molaritas
meq	Miliekuivalen
mg	Miligram
mL	Mililiter
mm	Milimeter
Mn	Mangan
mV	Milivolt
ORP	<i>Oxidation-Reduction Potential</i> (Potensial Redoks)
RAC	<i>Risk Assessmnet Code</i>
rpm	Rotasi per menit
SET	<i>Sequential Extraction Technique</i>
SNI	Standar Nasional Indonesia
TDS	<i>Total Dissolved Solid</i> (Total Padatan Terlarut)

DAFTAR LAMPIRAN

Lampiran 1. Tahapan Penelitian.....	90
Lampiran 2. Perhitungan Pembuatan Larutan.....	95
Lampiran 3. Pembuatan Larutan Kerja untuk Analisis Menggunakan <i>Atomic Adsorption Spectrophotometer</i> (AAS) Metode Adisi Standar.....	103
Lampiran 4. Pembuatan Larutan Kerja untuk Analisis Menggunakan <i>Atomic Adsorption Spectrophotometer</i> (AAS) Metode Kurva Standar.....	105
Lampiran 5. Perhitungan Konsentrasi Logam Cu dan Zn Menggunakan Adisi Standar.....	107
Lampiran 6. Perhitungan Konsentrasi Logam Fe Total dan Mn Total Menggunakan Kurva Standar.....	117
Lampiran 7. Dokumentasi Penelitian.....	121
Lampiran 8. Kriteria Penilaian Sifat Kimia Tanah Berdasarkan Balai Penelitian Tanah.....	123
Lampiran 9. Sertifikat Bebas Plagiasi.....	124

BAB I

PENDAHULUAN

1.1. Latar Belakang

Pendekatan konvensional penentuan status mutu air di sumber air biasanya dilakukan dengan membandingkan data setiap parameter kualitas air konvensional baik parameter fisika, kimia dan biologi dengan kondisi normatif kelas air setempat (baku mutu peruntukan air). Dalam konteks pengelolaan kualitas air menurut Parparove *et al.* (2006), status mutu air harus bisa dikuantifikasikan dan diekspresikan dengan suatu indeks tunggal (*single index*) kualitas air (IKA) yang dapat dihubungkan dengan strategi operasional manajemen perairan yang ekologis dan berkelanjutan. Penggunaan indeks kualitas air (IKA) memudahkan evaluasi kecenderungan perubahan mutu air menyeluruh baik secara spasial maupun temporal.

Tindakan sederhana yang sering dilakukan untuk mengendalikan tingkat pencemaran sungai adalah melakukan monitoring secara kontinyu. Berdasarkan Keputusan Menteri Lingkungan Hidup No. 115 tahun 2003 tentang Pedoman Penentuan Status Mutu Air, metode IKA yang digunakan di Indonesia adalah metode Storet dan PI (*Pollution Index*). Metode PI dan Storet mempunyai fleksibilitas jumlah dan jenis parameter kualitas air untuk menentukan status mutu air. Namun fleksibilitas ini akan membuat ketidakseragaman dalam penggunaan parameter kualitas air yang penting untuk penentuan indeks kualitas air di suatu perairan (Saraswati *et al.*, 2014). Parameter-parameter yang digunakan pada metode tersebut merupakan parameter fisika, kimia, dan biologis yang ada dalam perairan sehingga perlu ditambahkan suatu indikator yang dapat digunakan untuk mengetahui sumber tanah pencemar perairan itu. Salah satu indikator yang dapat digunakan adalah tanah yang ada di sekitar lingkungan perairan.

Tanah merupakan salah satu tempat penyimpan bahan-bahan pencemar yang diakibatkan oleh aktivitas alamiah maupun manusia. Tanah adalah lapisan atas bumi yang merupakan campuran dari pelapukan batuan dan jasad makhluk hidup yang telah mati dan membusuk, akibat pengaruh cuaca, jasad makhluk hidup yang telah mati menjadi lapuk dan mineral-mineralnya terurai atau terlepas dan

kemudian membentuk tanah yang subur (Saridevi *et al.*, 2013). Proses penyebaran polutan yang terjadi pada lingkungan tanah sangat tergantung pada kondisi fisika–kimia tanah yaitu tekstur tanah, pH, bahan organik, kapasitas tukar kation dan potensial redoks. Adanya perubahan kondisi lingkungan akan menyebabkan sifat fisika dan kimia tanah berubah, sehingga akan mempengaruhi mobilitas polutan yang ada di tanah menuju badan air (baik air tanah maupun air permukaan).

Salah satu polutan yang ada di tanah adalah logam berat. Logam berat secara alami sudah ada di dalam tanah dan tidak dapat terdegradasi, dapat menetap di tanah maupun badan air untuk waktu yang lama, sehingga akan terus meningkat dari waktu ke waktu (Govindasamy *et al.*, 2011). Proses transpor logam berat yang ada di tanah menurut Palar (2008) dapat melalui proses pengaliran (*flow on*), peresapan (*absorption*) dan pelumeran (*leaching*). Keberadaan logam berat dalam tanah secara alamiah dapat berasal dari pelapukan batuan induk yang mengandung unsur–unsur logam. Logam berat dalam tanah yang berasal dari aktivitas manusia (antropogenik) seperti pemberian pupuk, limbah domestik, limbah industri dan dari emisi kendaraan bermotor.

Logam berat dapat dibedakan menjadi logam berat esensial dan nonesensial. Logam berat esensial merupakan logam berat yang dalam jumlah tertentu sangat dibutuhkan oleh organisme, tetapi logam tersebut bisa menimbulkan efek racun jika dalam jumlah yang berlebihan. Sedangkan logam berat nonesensial merupakan logam yang keberadaannya dalam tubuh masih belum diketahui manfaatnya dan bahkan bersifat racun. Beberapa logam yang dapat terlibat dalam proses bioakumulasi adalah logam Cu dan Zn (Palar, 2008). Logam Cu dan Zn termasuk ke dalam logam berat esensial. Logam Cu dan Zn dalam bentuk kationnya yaitu Cu^{2+} dan Zn^{2+} dalam tanah merupakan ion logam sebagai unsur hara mikro yang pada konsentrasi tertentu sangat diperlukan untuk tanaman (Buhani & Suharso, 2006). Tanaman membutuhkan unsur–unsur mikro kurang dari 0,01% atau 100 ppm. Unsur–unsur tersebut diperlukan oleh tanaman hanya pada konsentrasi sangat rendah dan sering toksik pada konsentrasi yang lebih tinggi.

Tembaga (Cu) di alam tidak melimpah dan dapat ditemukan dalam bentuk bebas maupun dalam bentuk senyawa. Logam Cu dalam bentuk senyawa terdapat dalam bentuk sulfat, sulfida, garam sulfo, karbonat dan senyawa lainnya. Secara

biologis Cu tersedia dalam bentuk Cu^+ atau Cu^{2+} dalam garam anorganik dan kompleks anorganik. Mobilitas ion logam Cu dengan konsentrasi relatif tinggi dari lapisan tanah ke badan air ditentukan oleh cuaca, proses pembentukan tanah, pengairan, potensial redoks tanah, jumlah bahan organik di tanah, dan pH tanah. Kisaran konsentrasi total Cu di tanah yaitu antara 2–250 ppm, sehingga jika melebihi standar akan menimbulkan racun bagi tanaman (Handayanto *et al.*, 2017). Pada logam Zn, ketersediaannya di dalam tanah tergantung pada sifat bahan induk, bahan organik, tekstur dan pH tanah. Tanah dapat tercemar oleh Zn melalui proses pertambangan biji-biji logam berat atau melalui penggunaan pupuk yang mengandung Zn. Kisaran total Zn dalam tanah adalah 10–300 ppm (Handayanto *et al.*, 2017). Jika konsentrasinya melebihi standar dapat mengganggu kemampuan tanaman untuk mengabsorpsi logam-logam esensial lainnya.

Di tanah, logam berat dapat dalam berbagai bentuk kimia, yang menunjukkan perilaku fisik dan kimia yang berbeda sehubungan dengan dengan interaksi kimia, mobilitas, ketersediaan biologis dan potensial toksisitasnya. Penentuan fraksi geokimia logam berat dalam tanah penting untuk menilai potensi toksisitas logam tersebut, bahaya terhadap ekosistem, dan sumber Logam berat (baik sumber alami atau antropogenik). Ketersediaan hayati logam berat ditentukan oleh fraksi logam berat dalam tanah. Fraksi-fraksi logam berat menurut Chakraborty *et al.* (2015) dapat dibedakan menjadi empat fraksi yaitu (1) fraksi 1 merupakan fraksi logam berat yang larut dalam asam, pada fraksi ini logam berat mudah dipertukarkan (*exchangeable*) dan dalam bentuk ion, dan berikatan dengan karbonat, (2) fraksi 2 (*acid reducible fraction*) merupakan fraksi logam berat yang teradsorpsi pada permukaan Fe dan Mn oksida tanah, (3) fraksi 3 merupakan fraksi *oxidisable fraction* yaitu fraksi logam berat yang terikat melalui proses kompleksasi dengan bahan organik tanah, (4) fraksi 4 (*residual fraction*) merupakan fraksi logam berat yang berikatan dengan mineral yang ada pada tanah dalam bentuk kristal. Fraksi 1 hingga fraksi 3 logam berat dalam tanah merupakan fraksi nonresisten. Logam berat dalam fraksi nonresisten bersifat labil, mobilitasnya tinggi, dan dapat diabsorpsi oleh biota. Fraksi nonresisten berhubungan erat dengan masukan antropogenik (Yap *et al.*, 2003), sehingga fraksi ini lebih bersifat tersedia bagi organisme (*bioavailable*).

Sifat fisika kimia tanah menentukan mobilisasi fraksi logam berat dari tanah ke sistem perairan. Sifat-sifat tersebut meliputi tekstur tanah, bahan organik, pH, kapasitas tukar kation (KTK) dan potensial redoks. Tekstur tanah memainkan peran penting dalam mobilitas dan bioavailabilitas logam berat di tanah karena tingginya kandungan oksida logam, bahan organik dan mineral lempung (Wang *et al.*, 2014). Nilai pH tanah menentukan mobilitas logam berat. Pada pH asam logam berat akan terdapat dalam bentuk terlarut sehingga mobilitasnya di tanah akan semakin bebas dan menjadi bersifat tersedia.

Bahan organik terutama asam humat dalam tanah juga akan mempengaruhi mobilitas logam berat. Dalam penelitian Varrault *et al.* (2000) melaporkan bahwa asam humat merupakan pengikat logam berat dalam tanah. Terdapat dua kemungkinan yang terjadi pada ikatan logam-asam humat dengan menimbulkan implikasi lingkungan yang berbeda terhadap mobilitas dan migrasi logam yaitu: (1) ion-ion logam membentuk kompleks logam-organik yang larut, dengan demikian menahan logam tersebut dalam larutan tanah, (2) membentuk kompleks tak larut (Stenvenson, 1994), menyebabkan berkurangnya ketersediaan hayati (*bioavailability*) akibat ekotoksitas logam tersebut. Gugus-gugus fungsional asam humat yang mengandung atom oksigen seperti -OH dan -COOH merupakan gugus yang paling reaktif dalam berikatan dengan kation logam berat. Fukushima *et al.* (1995) menyatakan bahwa kapasitas pengikatan kation logam berkorelasi dengan gugus karboksilat dalam asam humat.

Tingginya kandungan bahan organik tanah akan mempengaruhi nilai kapasitas tukar kation (KTK) tanah. Tingginya nilai KTK akan membuat semakin banyak kation-kation logam berat yang dipertukarkan dan yang terjerap di tanah. Setiap kation mempunyai daya yang berbeda untuk dijerap dan dipertukarkan. Ion bervalensi dua biasanya lebih kuat terikat daripada ion bervalensi satu oleh koloid tanah, dengan demikian akan lebih sukar untuk dipertukarkan. Tingginya nilai KTK tanah juga dipengaruhi oleh tekstur tanah. Jika tekstur tanah makin halus maka nilai KTK akan makin besar, sehingga kation-kation yang dipertukarkan akan lebih banyak.

Adanya perubahan penggunaan lahan berpengaruh terhadap sifat-sifat tanah. Menurut Kizilkaya dan Dengiz (2010), adanya perubahan penggunaan lahan dari

hutan menjadi lahan pertanian secara nyata berpengaruh terhadap penurunan bahan organik tanah, porositas, N-total dan stabilitas agregat tanah. Sumber Nyolo merupakan lahan agroforestri yang di dalamnya terdapat sumber mata air yang banyak dimanfaatkan oleh warga sekitar untuk berbagai aktivitas seperti air minum, mandi, mencuci, irigasi sawah dan perkebunan (Millah & Retnaningdyah, 2015). Adanya alih fungsi lahan tersebut menyebabkan sifat fisik dan kimia tanah berubah sehingga mempengaruhi mobilisasi logam berat dari tanah menuju sumber mata air.

Potensi tanah sebagai sumber logam berat bagi perairan dapat dievaluasi menggunakan metode *risk assessment code* (RAC). Nilai RAC merupakan ratio (persentase) fraksi 1 terhadap total fraksi logam berat di tanah (Sundaray *et al.*, 2011). RAC menunjukkan reaktivitas dari tanah dalam menyediakan logam berat terhadap badan air. Jika nilai RAC pada tanah mempunyai nilai yang tinggi (dalam rentang 31% sampai lebih besar dari 50%) maka tanah dapat berpotensi sebagai sumber kontaminan logam berat terhadap badan air.

Berdasarkan latar belakang di atas, untuk menentukan potensi tanah sebagai indikator ketersediaan logam berat di badan air maka pada penelitian ini dilakukan penentuan sifat fisika–kimia tanah, penentuan distribusi fraksi logam berat Cu dan Zn di tanah, penentuan sifat fisika kimia tanah yang berkorelasi tinggi terhadap mobilitas fraksi 1, dan penentuan potensi resiko tanah terhadap logam berat. Dengan mengetahui potensi tanah sebagai sumber kontaminan atau indikator maka dapat diprediksi kontaminasi logam berat di badan air yang lebih bersifat jangka panjang dibandingkan dengan hanya menentukan konsentrasi logam berat di badan air karena data tersebut bersifat fluktuatif terhadap waktu.

1.2. Rumusan Masalah

Berdasarkan latar belakang yang telah dikemukakan, maka rumusan masalah dari penelitian adalah:

Bagaimana tanah dapat digunakan sebagai indikator bagi ketersediaan logam berat di badan air.

- (1) Bagaimana sifat fisika dan kimia tanah di Sumber Nyolo?
- (2) Bagaimana distribusi fraksi geokimia logam berat Cu dan Zn di dalam tanah di Sumber Nyolo?

- (3) Bagaimana korelasi sifat fisika–kimia tanah terhadap ketersediaan fraksi logam berat Cu dan Zn di badan air Sumber Nyolo?
- (4) Bagaimana potensi resiko tanah terhadap ketersediaan hayati logam berat Cu dan Zn di badan air Sumber Nyolo?

1.3. Tujuan Penelitian

Berdasarkan rumusan masalah yang telah dikemukakan, maka tujuan dari penelitian ini sebagai berikut:

- (1) Menentukan sifat fisika kimia tanah.
- (2) Menentukan distribusi fraksi geokimia logam berat Cu dan Zn di dalam tanah di Sumber Nyolo.
- (3) Menentukan korelasi sifat fisika–kimia tanah terhadap ketersediaan fraksi logam berat Cu dan Zn di badan air Sumber Nyolo.
- (4) Menentukan potensi resiko tanah terhadap ketersediaan hayati logam berat Cu dan Zn di badan air Sumber Nyolo.

1.4. Batasan Masalah

Batasan masalah yang ada dalam penelitian ini meliputi:

- (1) Lokasi pengambilan sampel tanah dilakukan di sekitar mata air Sumber Nyolo di Desa Ngenep, Karangploso, Kabupaten Malang.
- (2) Fraksionasi logam berat di tanah dilakukan dengan metode *Community Bureau of Reference* (BCR) modifikasi dengan pembagian menjadi empat fraksi logam berat yaitu fraksi *exchangeable* dan terikat karbonat, fraksi *reducible* atau Fe–Mn oksida, fraksi *oxidisable* atau terikat bahan organik serta fraksi residual.
- (3) Logam Berat yang dianalisis yaitu logam Cu dan Zn.
- (4) Sifat fisika–kimia tanah yang dianalisis yaitu pH tanah, potensial redoks, tekstur tanah, bahan organik tanah, dan kapasitas tukar kation.

1.5. Manfaat Penelitian

Penelitian ini diharapkan dapat memberi manfaat sebagai berikut:

- (1) Bagi Ilmu Pengetahuan

Penelitian ini diharapkan dapat digunakan sebagai dasar referensi riset selanjutnya mengenai distribusi fraksi–fraksi logam berat yang terdapat dalam tanah sebagai indikator pencemaran air.

(2) Bagi Masyarakat dan Pemerintah

Melalui penelitian ini diharapkan dapat digunakan untuk meningkatkan kepedulian terhadap lingkungan dalam pencegahan, pengendalian pencemaran logam berat dan pengelolaan sumber daya alam yang terdapat di Sumber Nyolo, Karangploso.

BAB II

TINJAUAN PUSTAKA

2.1. Sumber Nyolo

Sumber Nyolo atau yang biasa disebut mata air nyolo yang terletak di desa Ngenep, Kecamatan Karangploso, Kabupaten Malang merupakan salah satu mata air yang banyak dimanfaatkan oleh warga sekitar untuk berbagai aktivitas seperti air minum, mandi, mencuci, irigasi sawah, dan perkebunan (Gambar 2.1). Daerah Sumber Nyolo merupakan salah satu daerah yang memiliki penggunaan lahan yang berbeda-beda yang diakibatkan oleh aktivitas masyarakat setempat yaitu dari hutan primer menjadi lahan agroforestri (lahan pertanian dan perkebunan).



(a)



(b)

Gambar 2.1. (a) Mata Air Nyolo dan (b) Aktivitas Lingkungan Sekitar

Alih guna lahan hutan menjadi lahan pertanian sudah menunjukkan dampak yang sangat besar terutama terhadap kerusakan lingkungan, akan tetapi proses itu terus berlangsung. Tanah yang terdapat di daerah tersebut dapat digunakan sebagai indikator pencemaran karena perannya sebagai sink atau penyedia bagi bahan-bahan pencemar dari daratan. Adanya alih fungsi lahan ini menyebabkan sifat fisik dan kimia tanah berubah. Dampak negatif yang ditimbulkan oleh adanya alih fungsi lahan ini akan mempengaruhi sistem tanah dan kemudian akan berdampak pada air yang terdapat didekatnya.

2.2. Tanah

Secara umum tanah dapat didefinisikan sebagai suatu tubuh alam di permukaan bumi yang terjadi akibat bekerjanya gaya-gaya alami terhadap bahan alami (Wesley, 1977). Menurut Foth (1984), mendefinisikan tanah sebagai bahan mineral hasil evolusi yang dipengaruhi oleh faktor genesis (proses lahir atau pembuatannya) dan faktor lingkungan, seperti batuan induk, iklim, makro dan mikroorganisme, serta kondisi topografi. Tanah sangat beragam dalam hal komposisi maupun sifatnya. Tanah sebagai sistem, tersusun oleh tiga komponen yaitu, (1) komponen padat, (2) komponen cair, dan (3) komponen gas.

Komponen padat merupakan campuran mineral dan bahan organik yang membentuk jaringan atau struktur tanah. Dalam struktur ini terdapat pori yang ditempati bersama oleh fase cairan dan gas. Fase cair merupakan cairan yang menempel pada butir tanah atau mengisi ruang pori. Fase cair ini yang sering disebut sebagai larutan tanah (*soil solution*) dapat berupa air tanah bebas (air gravitasi), air kapiler, ataupun air tanah higroskopis yang menempel pada butir atau partikel tanah. Fase atau komponen gas dapat berupa udara yang mengisi pori-pori tanah, baik udara yang bebas ataupun terjebak di dalam tanah. Selain itu, bisa pula terdapat gas-gas yang terbentuk akibat proses alami di tanah, seperti misalnya proses biodegradasi zat organik.

Dari segi komponen, bagian padat tanah terdiri atas materi mineral, materi organik dan organisme. Ketiga komponen tersebut dapat dikelompokkan menjadi dua hal utama yaitu: materi mineral (anorganik), dan materi organik dimana organisme dapat dikelompokkan kedalamnya. Komposisi dari komponen tersebut sangat bervariasi menurut jenis tanah, lokasi, dan kedalaman atau yang lebih dikenal dengan pembagian horison tanah. Sifat-sifat tanah akan sangat tergantung pada jumlah, ukuran, bentuk, dan susunan serta komposisi mineral dari partikel tanah, spesies dan jumlah zat organik, volume dan bentuk porinya.

2.2.1. Komponen Cair atau Larutan Tanah

Komponen cairan tanah atau yang sering disebut larutan tanah, yang dalam kondisi jenuh di alam disebut air tanah, merupakan larutan dengan komposisi dan reaktivitas tergantung dari beberapa faktor, antara lain:

- (1) Jenis mineral tanah dimana air tanah berada.
- (2) Sifat air yang memasuki lingkungan (tanah) dimana pada akhirnya air tersebut berada.
- (3) Sistem atau kondisi biologis.
- (4) Faktor lingkungan seperti cuaca, tekanan udara, dan aktivitas manusia. Air tanah mengisi ruang (pori) tanah bila jenuh, atau menempel partikel tanah bila tanah tersebut lembab (*moist*).

Komposisi air tanah atau larutan tanah tergantung dari beberapa faktor yaitu komposisi semula dari air itu sendiri sebelum sampai atau menjadi air tanah, tekanan parsial dari gas–gas yang terlarut, jenis mineral tanah di mana air tersebut telah atau sedang berada, pH, dan potensial oksidasi dari air atau larutan tanah tersebut.

2.2.2. Komponen Padat

Ditinjau dari komponen yang membentuk padatan, tanah terbentuk dari dua komponen, yaitu komponen anorganik dan komponen organik. Komposisi dari kedua komponen tersebut sangat bervariasi. Dari segi profil, dapat dikatakan bahwa lapisan atas (*top soil*) umumnya mempunyai komponen organik yang lebih banyak dibandingkan dengan lapisan tanah dibawahnya. Tanah dengan vegetasi penutup yang lebat juga mempunyai komponen organik yang lebih tinggi bila dibandingkan dengan tanah yang tidak ditumbuhi oleh tanaman. Tanah hutan misalnya akan mempunyai lapisan humus (zat organik) yang lebih banyak dibandingkan dengan tanah yang gersang.

2.2.2.1. Komponen Anorganik

Komponen anorganik tanah terdiri atas fragmen batuan dan mineral dalam berbagai ukuran dan komposisi. Komposisi ini terdiri dari batuan atau mineral kristalin dan nonkristalin. Jenis dari liat nonkristalin yang menonjol adalah alofan dan imogolit. Komposisi utama dari fragmen batuan tersebut umumnya terdiri atas:

- (1) mineral silikat yang membentuk mineral liat,
- (2) oksida dan logam, seperti besi (Fe), aluminium (Al), dan

(3) hidroksida logam, seperti besi (Fe), aluminium (Al), dan silikon (Si).

Keberadaan ketiga unsur tersebut dalam tanah mempunyai ukuran yang berbeda-beda. Ukuran tersebut dapat digolongkan menjadi tiga kelompok utama, yaitu (1) fraksi pasir (fraksi kasar, *sand*), (2) fraksi lanau atau debu (sangat halus, debu atau *silt*), dan (3) fraksi liat (*clay*).

Mineral silikat yang merupakan mineral utama dari kulit bumi, dapat digolongkan berdasarkan susunan tetrahedral SiO_4 dalam strukturnya menjadi enam tipe, yaitu inosilikat, nesosilikat, filosilikat, sorosilikat, siklosilikat, dan tektosilikat (Tan, 1992). Fraksi pasir (*sand*) dan *silt* (debu) umumnya merupakan siklo-, inomeso-, sero- atau tektosilikat. Fraksi inilah yang menyusun kerangka atau struktur tanah, sedangkan bagian yang terhalus, yaitu liat (*clay*), umumnya didominasi oleh filosilikat.

Fraksi liat juga dapat terbentuk oleh oksida besi dan aluminium serta kation lain yang termasuk dalam struktur mineralnya seperti Ca^{2+} , Mg^{2+} , dan K^+ . Fraksi ini tidak termasuk dalam filosilikat, tetapi merupakan oksida besi dan aluminium yang mengandung air yang berasosiasi dengannya. Fraksi liat mempunyai peran penting dalam menunjang terjadinya proses antara komponen tanah dengan zat pencemar. Hal ini disebabkan liat mempunyai kimia permukaan yang berbeda dibandingkan dengan mineral atau butir mineral dari fraksi yang lebih besar. Selain luas permukaan yang spesifik, yaitu luas permukaan butir per satuan berat yang tinggi, permukaan liat juga mempunyai sifat kimia-fisik lain yang menunjang terjadinya reaksi permukaan. Fraksi liat yang berperan penting dalam reaksinya dengan kontaminan terdiri dari: (1) mineral liat (silikat), (2) oksida logam, dan (3) hidroksida logam.

2.2.2.2. Komponen Organik

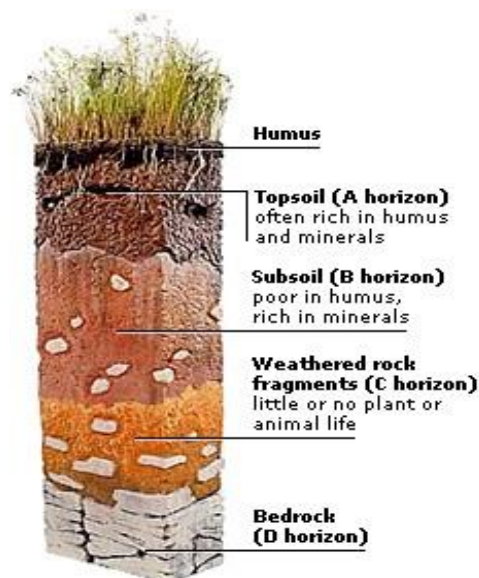
Komponen organik tanah terdiri dari komponen organik yang masih hidup dan komponen organik yang merupakan hasil penguraian dari organisme yang telah mati (*decayed organism*). Komponen organik yang telah mati ini lebih sering disebut dengan *soil organic matter* (SOM). Komponen ini berperan penting karena perannya bagi reaksi antara tanah dengan kontaminan. Selain

pengaruhnya terhadap sifat fisik tanah, misalnya mengurangi densitas tanah, SOM juga berpengaruh pada sifat kimia tanah, antara lain:

- (1) dengan ion logam akan membentuk senyawa kompleks organik dengan humus (asam humat dan asam fulvat),
- (2) mengadsorpsi larutan organik hidrofobik, seperti beberapa jenis pestisida dan larutan nonionik lainnya,
- (3) zat organik mempunyai potensi sebagai sumber energi bagi aktivitas biologis (mikrobiologi) dalam tanah, memudahkan terjadinya transformasi biotis,
- (4) komponen organik dalam tanah juga meningkatkan kemampuan penyangga (*buffer capacity*) tanah terhadap perubahan pH.

2.2.3. Horison Tanah

Menurut Notodarmojo (2005), tanah berdasarkan posisi dan tingkat pelapukan tanah atau batuan, maka suatu tanah dibagi menjadi horison O, horison A, horison B, horison C dan horison D (Gambar 2.2). Horison O merupakan lapisan paling atas. Dalam lapisan ini banyak terdapat sampah organik dari organisme, misalnya sisa tanaman yang membusuk ataupun bahan organik lain yang masih dalam proses membusuk. Lapisan ini tidak terlalu tebal antara 0–20 cm.



Gambar 2.2. Tipikal Horison Tanah

Pada lapisan horison A, terdapat sisa organisme yang telah terurai dan membentuk zat organik tanah atau humus tanah. Pada lapisan ini merupakan lapisan aktif dan terdapat aktivitas mikroorganisme dan mikroflora serta proses fisika–kimia. Proses biologi dan fisika–kimia yang terjadi pada lapisan ini yaitu biodegradasi, sorpsi, filtrasi atau *leaching* (pelindian). Tebal lapisan bervariasi dari beberapa sentimeter (cm) sampai orde meter. Lapisan horison A ini berwarna gelap (kehitaman atau kecoklatan), hal ini dikarenakan kandungan zat organik (Notodarmojo, 2005).

Lapisan horison B merupakan campuran hasil pelapukan dari batuan asli dan zat organik hasil dekomposisi yang lebih tua dibandingkan pada horison A. Proses kimia yang terjadi pada lapisan ini yaitu deposisi dari garam–garam yang terlarut atau proses adsorpsi. Proses denitrifikasi juga terjadi pada lapisan ini. Jenis lapisan ini terdiri dari partikel dan liat.

Horison C merupakan lapisan yang terbentuk dari material induk tanah yang sedikit mengalami pelapukan. Kandungan organiknya biasanya rendah dan didominasi oleh batuan atau tanah hasil pelapukan. Horison D merupakan batuan dasar (*bedrock*). Pada horison ini terdiri dari batuan yang sangat padat, pejal dan belum mengalami pelapukan.

2.3. Klasifikasi Tanah

Salah satu sistem klasifikasi tanah yang masih digunakan saat ini adalah sistem USDA (*United States Departement of Agriculture*) tahun 1975. USDA mengklasifikasikan tanah berdasarkan sifat utama dari tanah tersebut. Terdapat 12 jenis tanah menurut USDA yaitu sebagai berikut:

(1) Entisol

Entisol merupakan tanah yang baru terbentuk dan dicirikan dengan perkembangan tanah yang belum terlihat jelas. Tanah entisol umumnya terdapat pada tanah yang belum terkonsolidasi seperti pasir dan beberapa lapisan memperlihatkan horison di atas lapisan batuan dasar (*bedrock*).

(2) Vertisol

Vertisol merupakan tanah yang mempunyai kandungan liat yang sangat tinggi, mudah mengembang ketika basah dan mudah mengkerut ketika kering. Tanah

jenis ini seringkali menghasilkan rekahan tanah yang cukup dalam sehingga lapisan yang ada di permukaan masuk ke dalam rekahan tersebut.

(3) Inseptisol

Inseptisol merupakan tanah yang masih muda, tetapi lebih berkembang dibandingkan entisol. Tanah ini sudah memperlihatkan adanya perlapisan dan cenderung subur.

(4) Aridosol

Aridosol merupakan tanah yang terbentuk di daerah kering (*arid*) seperti gurun. Pembentukan tanah aridosol sangat lambat dengan komposisi bahan organik yang sangat sedikit.

(5) Mollisol

Mollisol merupakan tanah lunak yang mempunyai horison A yang sangat tebal dan berwarna hitam. Dalam kondisi kering tanah ini tidak keras.

(6) Spodosol

Spodosol tanah yang terbentuk dari proses podsolisasi (daerah pegunungan). Merupakan tanah yang berasal dari hutan pinus (*conifer*) dan *deciduous* yang terdapat pada daerah beriklim sejuk atau dingin. Pada tanah ini mempunyai kandungan oksida Fe dan Al yang tinggi serta akumulasi humus yang tinggi pula.

(7) Alfisol

Alfisol merupakan tanah yang mengandung aluminium dan besi yang berasal dari akumulasi lempung dan terbentuk ketika kelembapannya cukup hangat. Umumnya tanah ini terbentuk di daerah lembap, semitropis dan iklim mediterania.

(8) Ultisol

Ultisol merupakan tanah yang mengalami pencucian hebat dan bersifat asam. Umumnya tanah ini terbentuk di daerah subtropis dan tropis. Tanah ini juga dikenal sebagai tanah liat merah.

(9) Oxisol

Oxisol merupakan tanah yang sudah tua dan mempunyai kandungan oksida yang sangat tinggi. Tanah ini menunjukkan batas horison yang sudah tidak jelas. Pada tanah ini kandungan unsur hara sangat rendah.

(10) Histosol

Histosol merupakan tanah yang berasal dari pelapukan tumbuhan di atasnya. Tanah ini mempunyai kandungan organik yang tinggi. Contoh dari tanah ini adalah tanah gambut.

(11) Andisol

Andisol merupakan tanah yang terbentuk dari bahan vulkanik yang didominasi oleh kompleks alofan atau Al-humat. Tanah ini mempunyai kandungan kristal mineral Fe dan Al yang tinggi, tinggi P serta kandungan bahan organik yang tinggi.

(12) Gelisol

Gelisol merupakan tanah dengan pengaruh pembekuan es. Tanah ini banyak terdapat di daerah kutub dan elevasi tinggi (gunung tinggi).

2.4. Logam Berat dalam Tanah

Logam berat merupakan unsur logam yang mempunyai massa jenis lebih besar dari 5 g/cm^3 . Logam berat termasuk dalam *trace element* yaitu sebagai elemen yang keberadaannya di alam sangat sedikit, yang bila terdapat dalam konsentrasi yang cukup mempunyai potensi mengganggu atau beracun pada makhluk hidup atau tanaman. Keberadaan logam atau *trace element* dalam tanah dan larutan tanah secara alamiah berasal dari pelapukan batuan induk (*parents material*) yang mengandung unsur tersebut. Aktivitas manusia (*anthropogenic*) juga merupakan kontributor yang besar bagi keberadaan *trace element* dalam tanah. Adanya *trace element* dalam tanah yang diakibatkan oleh aktivitas manusia masuk ke dalam tanah melalui pemberian pupuk, pembuangan pertambangan, industri, dan emisi kendaraan bermotor.

Unsur-unsur logam tersebut memiliki tingkat toksisitas yang tergantung dari status (valensi dan jenis senyawa) dan konsentrasinya. Mobilitas unsur-unsur logam ini dalam tanah umumnya dalam bentuk ion atau dalam bentuk senyawa kompleks yang terbentuk dengan organik yang terlarut. Tabel 2.1. menyajikan beberapa *trace element* penting yang mempunyai potensi beracun (toksik) baik bagi hewan maupun tumbuhan (Adriano, 1986). Dalam jumlah tertentu, elemen tersebut

diperlukan oleh makhluk hidup sebagai bagian dari unsur sel ataupun untuk proses metabolismenya.

Tabel 2.1. Efek dari *Trace Element* pada Tanaman dan Hewan

Unsur	Manfaat Bagi Tanaman/Hewan		Potensi Toksin		Keterangan
	Tanaman	Hewan	Tanaman	Hewan	
Cd	Tidak	Tidak	Ya	Ya	Karsinogenik
Cu	Ya	Ya	Ya	-	-
Mn	Ya	Ya	Ya, pH < 5	-	Toksik pada kondisi asam
Pb	Tidak	Tidak	Ya	Ya	Toksik karena terakumulasi, gangguan kecerdasan
Zn	Ya	Ya	Ya	-	Mudah terkompleksasi, kurang toksik

Sumber: Adriano (1986)

Menurut Soepardi (1983) pencemaran tanah merupakan keadaan yang terjadi saat bahan kimia masuk dan merubah lingkungan tanah alami. Pencemaran ini biasanya terjadi karena kebocoran limbah cair atau bahan kimia industri atau fasilitas komersial dan penggunaan pestisida. Selain itu, air limbah dari tempat penimbunan sampah serta limbah industri yang langsung dibuang ke tanah juga memberikan kontribusi besar dalam pencemaran lingkungan. Kisaran logam berat sebagai pencemar dalam tanah dan tanaman dapat dilihat pada Tabel 2.2.

Menurut Palar (2008), tanah mempunyai peranan terhadap pengangkutan dan pencucian bahan–bahan pencemar yang sangat besar. Tanah juga merupakan pengangkut bahan pencemar (*pollutant*). Proses pengangkutan dapat dibedakan menjadi tiga, yaitu pengaliran (*flow on*), peresapan (*absorption*) dan pelumeran (*leaching*). Apabila terjadi akumulasi dari logam–logam akan menyebabkan efek samping terhadap lingkungan. Dan yang paling akhir serta paling besar terjadi

dalam tanah, karena kuatnya serapan koloid lempung dalam tanah (Alloway & Ayres, 1997).

Tabel 2.2. Kisaran Logam Berat sebagai Pencemar dalam Tanah dan Tanaman

Unsur	Kisaran Kadar Logam Berat (ppm)	
	Tanah	Unsur
Cd	0,1–7	0,2–0,8
Mn	100–4000	15–200
Zn	10–300	15–200
Cu	2–100	4–15
Pb	2–200	0,1–10

Sumber: Soepardi (1983)

Menurut Verloo (1993) ketersediaan unsur–unsur logam bagi hayati dapat dipengaruhi oleh beberapa faktor antara lain:

(1) Reaksi Keseimbangan

Reaksi keseimbangan ini dipengaruhi oleh beberapa sifat tanah serta kadar ion dalam fase padat tanah dan dalam larutan tanah.

(2) Kapasitas Pertukaran Kation

Kapasitas tukar kation dan anion tanah yang menentukan daya menjerap kation dan anion, serta laju pertukaran kation dan anion.

(3) Reaksi Ikatan Secara Kompleks

Senyawa organik dan ion logam berat seringkali terkoordinasi, khususnya asam–asam humat dan fulvat yang nantinya akan membentuk khelat.

(4) pH Tanah

pH larutan tanah akan berpengaruh langsung terhadap kelarutan unsur logam berat. Walaupun peningkatan pH tanah akan menyebabkan logam berat mengendap, tetapi yang lebih penting yaitu pengaruh secara tidak langsung melalui pengaruhnya dalam kapasitas pertukaran kation.

(5) Potensial Redoks Tanah

Potensial redoks tanah dan reaksi tanah dapat menentukan spesifikasi kimia logam berat.

Keberadaan logam di dalam tanah menurut Verloo (1993), dapat dibagi dalam berbagai bentuk atau fraksi yaitu: (1) fraksi terlarut (*dissolved*) merupakan fraksi logam berat yang paling mudah diserap oleh organisme (*bioavailable*) karena tidak ada senyawa di dalam tanah yang mengikat. (2) Fraksi logam berat yang terikat pada permukaan koloid, senyawa organik, senyawa karbonat, sulfida, fosfat, dan oksida Fe–Mn merupakan fraksi yang berpotensi *bioavailable* pada keadaan tertentu tergantung kondisi sifat tanah. (3) Fraksi logam berat yang terikat pada mineral silikat merupakan fraksi logam berat yang terikat sangat kuat sehingga logam berat yang termasuk fraksi ini sukar diserap oleh organisme (*resistant*) (Yu, *et al.*, 2010).

2.4.1. Logam Berat Tembaga (Cu)

Logam tembaga (Cu) dapat masuk ke dalam semua strata lingkungan, baik itu pada perairan, tanah ataupun udara. Tembaga (Cu) yang masuk dalam ketiga strata lingkungan tersebut datang dari bermacam–macam sumber. Secara alamiah Cu dapat masuk ke dalam tatanan lingkungan sebagai akibat dari peristiwa alam, unsur ini dapat bersumber dari peristiwa erosi dari batuan mineral. Tetapi sumber–sumber masukan logam tembaga ke dalam strata lingkungan yang umum dan diduga paling banyak adalah dari kegiatan–kegiatan perindustrian, kegiatan rumah tangga dan dari pembakaran serta mobilitas bahan–bahan bakar (Palar, 2008). Perpindahan Cu dengan konsentrasi relatif tinggi dari lapisan tanah bumi ditentukan oleh cuaca, proses pembentukan tanah, pengairan, potensial redoks, jumlah bahan organik di tanah dan pH tanah.

Tembaga (Cu) di alam ditemukan dalam bentuk sulfat, sulfida, garam sulfo, karbonat dan senyawa lainnya. Kalkopirit (34% Cu) adalah mineral Cu yang paling banyak dijumpai. Rata–rata konsentrasi total Cu di dalam tanah sekitar 30 ppm (rentang 2–250 ppm). Kandungan total Cu dalam tanah pertanian biasanya berkisar dari 1 sampai 50 ppm.

Tanah masam yang sangat terlapuk dan tercuci umumnya memiliki konsentrasi Cu yang lebih rendah dibandingkan dengan tanah lainnya. Tembaga difiksasi kuat oleh bahan organik tanah, Fe, Al, Mn dan mineral liat. Pergerakan Cu dapat terjadi pada aplikasi yang tinggi pada tanah gambut masam yang sangat

kekurangan humus. Tembaga di dalam tanah berada dalam beberapa bentuk, tetapi yang paling penting untuk tanaman adalah Cu yang dapat larut dan dapat ditukar. Ketersediaan Cu menurun pada $\text{pH} \geq 7$, dan paling tersedia pada pH di bawah 5. Pengapuran dapat menurunkan serapan Cu oleh tanaman. Ketersediaan Cu untuk tanaman juga dapat dipengaruhi oleh N, P, Zn, Mn dan Mo.

2.4.2. Logam Berat Zink (Zn)

Logam zink (Zn) termasuk sebagai mineral mikronutrien yang artinya logam ini dibutuhkan sebagai nutrien yang esensial oleh organisme dalam jumlah yang relatif sedikit. Zink dalam keadaan tertentu mempunyai toksisitas yang rendah pada manusia tetapi mempunyai toksisitas yang tinggi pada ikan sehingga standar suplay air untuk keperluan domestik kandungan zink maksimum 5 mg/L. Toksisitas seng sangat dipengaruhi oleh beberapa faktor lingkungan yaitu suhu dan tingkat kelarutan oksigen.

Mineral Zn yang ada dalam tanah antara lain zink sulfida (ZnS), spalerit [$(\text{ZnFe})\text{S}$], smithzonte (ZnCO_3), Zinkit (ZnO). Pada tanah sawah sering berupa senyawa ZnS . Senyawa ini dalam suasana oksida menjadi ZnSO_4 . Pada tanah yang mengandung banyak kapur CaCO_3 dan MgCO_3 , kemungkinan Zn diikat kuat oleh kedua senyawa tersebut sehingga tidak tersedia bagi tanaman (Budi & Sasmita, 2014). Pada tanah kaya akan silikat, Zn akan membentuk kompleks ZnSiO_3 . Zink sering membentuk kompleks logam–organik terutama dengan asam humat dan asam fulvat. Kompleks ini stabil pada pH tinggi.

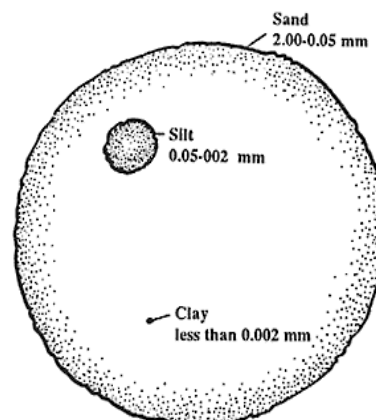
Kandungan Zn tanah tergantung pada sifat bahan induk, bahan organik, tekstur dan pH tanah (Handayanto *et al.*, 2017). Pada tanah yang berdrainase baik, kandungan Zn yang dapat diekstrak biasanya menurun dengan meningkatnya kedalaman tanah. Zink yang dapat diekstrak berkorelasi positif dengan total Zn, bahan organik, kandungan liat dan kapasitas tukar kation. Tetapi berbanding terbalik dengan dengan CaCO_3 bebas, pH tanah dan kejenuhan basa. Ketersediaan Zn sangat dipengaruhi oleh pH tanah. Jika pH tanah meningkat maka ketersediaan Zn menurun dan sebaliknya.

2.5. Sifat-sifat Tanah yang Mempengaruhi Distribusi Logam Berat dalam Tanah

2.5.1. Sifat Fisika Tanah

2.5.1.1. Tekstur Tanah

Tekstur tanah yang biasa disebut dengan butir tanah berhubungan erat dengan pergerakan air dan zat terlarut, udara, pergerakan panas, berat volume tanah, luas permukaan spesifik (*specific surface*), kemudahan tanah memadat (*compressibility*), dan lain-lain (Hillel, 1982). Butir tanah tersebut terdiri dari fraksi *clay* (liat), debu dan pasir. Secara umum tanah memiliki variasi ukuran partikel primer tanah dengan ukuran variasi (Gambar 2.3). Batas ukuran berbagai fraksi disajikan pada Tabel 2.3. Menurut Gardiner & Miller (2008), bahwa tekstur tanah sangat penting karena akan menentukan sifat-sifat tanah. Tekstur tanah berpengaruh besar terhadap laju masuknya air ke dalam tanah dan penyimpanan air di dalam tanah.



Gambar 2.3. Ukuran Relatif Pasir, Debu, dan Liat

Dari Tabel 2.3. menunjukkan bahwa karena ukurannya $< 0,002$ mm, fraksi liat bersifat koloid, sedangkan fraksi debu dan pasir tidak bersifat koloid. Oleh karena itu, fraksi liat merupakan bagian aktif dalam tanah, sehingga sifat dan perilaku tanah sangat dipengaruhi kandungannya. Tekstur tanah berpengaruh nyata terhadap pergerakan air dan zat terlarut dalam tanah, udara, pergerakan panas, berat volume tanah (BV), luas permukaan spesifik (*specific surface*), kemudahan tanah memadat.

Tabel 2.3. Klasifikasi Tekstur Tanah Menurut Beberapa Sistem

ISSS		USDA		USPRA	
Diameter (mm)	Fraksi	Diameter (mm)	Fraksi	Diameter (mm)	Fraksi
> 2	Kerikil	> 2	Kerikil	> 2	Kerikil
0,02–2	Pasir	0,05–2	Pasir	0,05–2	Pasir
0,2–2	Pasir kasar	1–2	Pasir sangat kasar	0,25–2	Pasir kasar
0,02–0,2	Pasir halus	0,5–1	Pasir kasar	0,05–0,25	Pasir halus
		0,25–0,5	Pasir sedang		
		0,1–0,25	Pasir halus		
		0,05–0,1	Pasir sangat halus		
0,002–0,02	Debu	0,002–0,05	Debu	0,005–0,05	Debu
< 0,002	Liat	< 0,002	Liat	< 0,005	Liat

Keterangan:

1. International Soil Science Society (ISSS)
2. United States Departement of Agriculture (USDA)
3. United States Public Roads Administration (USPRA)

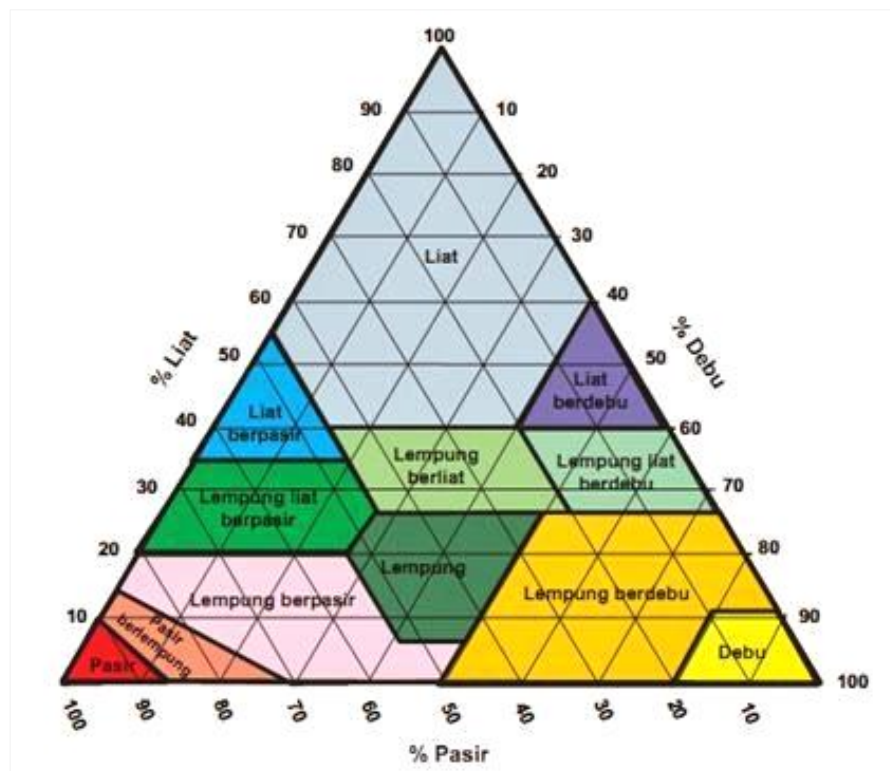
Menurut Arsyad *et al.* (1975), bahwa fraksi liat dapat berbentuk kristalin, amorf dan hidroksida Al dan Fe. Bagian kristalin adalah bagian yang termasuk dalam mineral liat seperti kaolinit, monmorillonit, illite, dan sebagainya. Sifat–sifat fraksi liat yang memegang peranan dalam sifat–sifat tanah ditentukan oleh luas permukaan spesifik (*specific surface*) dan sifat fisika–kimianya. Makin besar ukuran butir tanah makin kecil permukaan jenisnya, sedangkan semakin luas permukaan jenis maka terlihat pula peningkatan nilai tukar kation tanah seperti yang terlihat pada Tabel 2.4.

Tekstur merupakan salah satu faktor yang menentukan distribusi logam berat dalam tanah. Tanah yang bertekstur liat memiliki kemampuan untuk mengikat logam berat lebih tinggi daripada tanah berpasir. Hal ini disebabkan karena semakin halus tekstur tanah, maka semakin tinggi kekuatannya untuk mengikat logam berat (Darmono, 1995).

Tabel 2.4. Sifat Luas Permukaan Spesifik dan KTK Beberapa Jenis Liat

No.	Liat	Luas Permukaan (m^2g^{-1})	KTK ($\text{cmolc kg liat}^{-1}$)
1.	Kaolinit	5–20	2–15
2.	Illit	100–200	10–40
3.	Mika	100–200	20–40
4.	Monmorilonit	700–800	80–100
5.	Sepiolite–Attapulgit	100–200	20–30
6.	Alumino–silikat	300–600	+60

Sumber: Arsyad *et al.* (1975)

**Gambar 2.4.** Diagram Segitiga Tekstur

Untuk Indonesia sistem klasifikasi tekstur tanah menggunakan sistem klasifikasi USDA (*United States Department of Agriculture*) dengan diagram segitiga kelas tekstur tanah (Gambar 2.4). Cara penggunaan segitiga tekstur sebagai berikut. Misalnya hasil analisis laboratorium, suatu tekstur tanah mengandung 40% pasir, 25% debu, dan 35% liat. Dari diagram segitiga tekstur

dapat dilihat bahwa sisi bawah dari segitiga tekstur menggambarkan 0% sampai 100% pasir. Tentukan titik 40% pasir dari sisi bawah sisi dasar segitiga dan dari titik tersebut ditarik garis sejajar dengan sisi kanan segitiga tekstur. Selanjutnya ditentukan titik 25% debu, yaitu pada sisi kanan segitiga tekstur, selanjutnya dari titik tersebut ditarik garis sejajar dengan sisi kiri segitiga tekstur. Kemudian tentukan titik 35% liat dan tarik garis sejajar dengan sisi dasar segitiga tekstur. Dari pertemuan atau perpotongan ketiga garis tersebut dapat ditentukan kelas tekstur tanahnya yaitu tekstur lempung berliat (*clay loam*) (Utomo *et al.*, 2016).

2.5.2. Sifat Kimia Tanah

2.5.2.1. pH Tanah

Nilai pH tanah mempunyai peran yang penting dalam penyebaran kontaminan di dalam tanah. Partikel koloid tanah yang terdiri dari mineral liat, oksida logam, hidroksida serta organik umumnya mempunyai muatan elektrostatis. Nilai pH dapat mempengaruhi muatan elektrostatis dari suatu partikel koloid. Nilai pH juga dapat menentukan apakah proses presipitasi akan terjadi pada suatu konsentrasi zat pencemar tertentu atau sebaliknya proses disolusi yang akan terjadi.

Tanah yang dalam kondisi masam akan membuat logam berat larut dan mobilitasnya dalam tanah akan semakin bebas sehingga bersifat tersedia. Kenaikan pH tanah akan membuat fraksi kation–kation logam berat berubah menjadi senyawa fraksi hidroksida atau oksida dan mengendap di dalam tanah. Hal ini terjadi karena naiknya pH tanah akan mengubah muatan terubahkan dari koloid–koloid tanah seperti liat dan humus menjadi bermuatan negatif sehingga kation–kation logam berat yang bermuatan positif akan tertarik dan terikat (Lindsay, 1979).

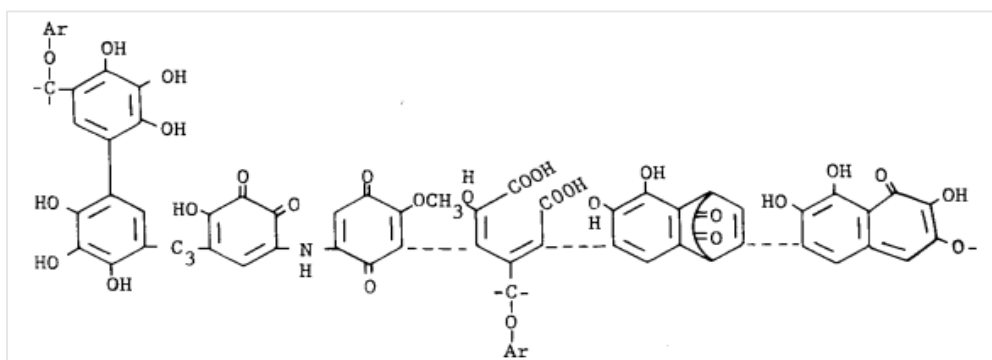
2.5.2.2. Bahan Organik Tanah

Menurut Aiken *et al.* (1985) dalam Alimin *et al.* (2005), bahan organik merupakan penyusun terkecil dibandingkan dengan penyusun lainnya. Bahan–bahan organik atau biasa disebut humus dalam tanah diklasifikasikan menjadi tiga fraksi yaitu:

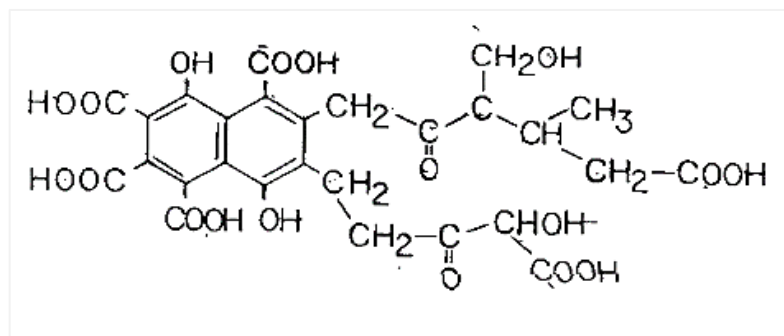
- (1) Humin, tidak larut dalam larutan asam maupun basa.

- (2) Asam humat larut dalam basa tetapi tidak larut dalam larutan asam ($\text{pH} < 2$).
- (3) Asam fulvat, larut dalam asam maupun larutan basa.

Asam humat dan asam fulvat merupakan bahan makromolekul polielektrolit yang memiliki gugus fungsional seperti $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ sehingga asam humat dan asam fulvat mempunyai peluang untuk membentuk kompleks dengan ion logam karena gugus ini dapat mengalami deprotonasi pada pH yang relatif tinggi (Gambar 2.5). Alimin *et al.* (2005) menyatakan bahwa deprotonasi gugus-gugus fungsional asam humat dan asam fulvat akan menurunkan kemampuan pembentukan ikatan hidrogen, baik antar molekul maupun sesama molekul dan meningkatkan gaya tolak menolak antar gugus dalam molekul asam. Kedua pengaruh tersebut menyebabkan permukaan partikel-partikel koloid asam humat bermuatan negatif dan menjadi terbuka serta berbentuk linear dengan meningkatnya pH.



(a)



(b)

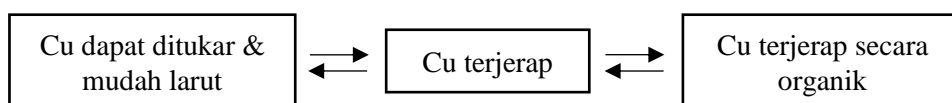
Gambar 2.5. (a) Struktur Asam Humat, dan (b) Struktur Asam Fulvat (Aiken, 1985)

Salah satu faktor yang mempengaruhi kelarutan asam humat dan asam fulvat adalah pH, yang lebih lanjut akan mempengaruhi disosiasi gugus yang bersifat asam pada asam humat. Disosiasi proton yang terjadi pada gugus fungsional yang bersifat asam pada asam humat dipengaruhi oleh (1) interaksi elektrostatis atau tolakan muatan yang ada dalam molekul, (2) ikatan hidrogen sesama dan antar molekul.

Pada pH relatif rendah, asam humat cenderung tidak berinteraksi dengan ion logam, akan tetapi sebagai padatan polielektrolit asam humat memiliki kemampuan untuk mengadsorpsi logam. Asam humat dengan ion logam dapat mengalami presipitasi. Tingkat flokulasi yang terjadi bergantung pada pH, sifat-sifat gugus fungsional pada asam humat yang dapat bertindak sebagai ligan dan sifat ion logam.

Pengikatan ion logam oleh asam humat dan asam fulvat dapat terjadi pengkkelatan antara gugus karboksil ($-\text{COOH}$) dan hidroksil ($-\text{OH}$) (Manahan, 2000). Gugus hidroksil dan karboksilat merupakan sisi adsorpsi yang paling aktif, sehingga efisiensi adsorpsi logam berat pada bahan organik sangat dipengaruhi oleh perubahan pH. Penurunan pH dapat meningkatkan aktifitas ion H^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} , dan hidroksida dimana setiap kation ini akan berkompetisi dengan logam berat dalam mengikat sisi negatif fraksi di tanah.

Menurut MacLaren & Crawford dalam Stevenson (1982) menyatakan bahwa bagian terbesar dari cadangan logam dalam tanah tersedia terletak pada fraksi ikatan organik dan jumlah yang tersedia bagi tanaman dikontrol oleh keseimbangan yang melibatkan bentuk terjerap. Misalnya salah satu unsur logam yaitu Cu. Keberadaan tembaga dalam tanah dibagi menjadi beberapa bentuk antara lain dalam bentuk terlarut dan dapat ditukar (0,1–0,2% total Cu), terjerap lempung (0,2–2,7%), terikat secara organik (16,2–46,9%) serta bentuk-bentuk lainnya. Ketiga bentuk tersebut diduga mempunyai hubungan seperti Gambar 2.6. di bawah ini.



Gambar 2.6. Hubungan Antara Bentuk-bentuk Cu di dalam Tanah

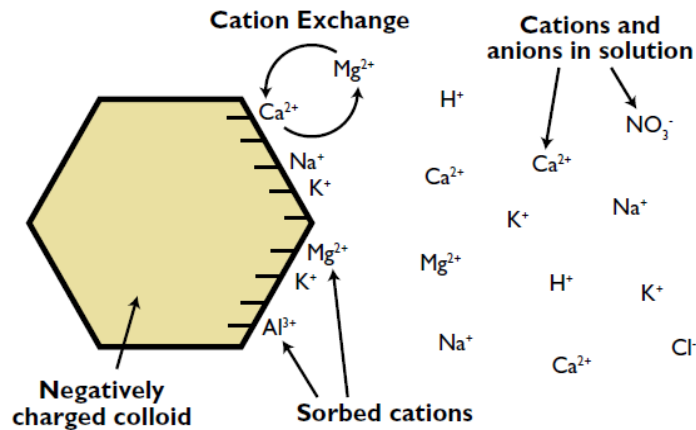
Dari Gambar 2.6. di atas menunjukkan bahwa logam yang dalam hal ini berupa unsur tembaga (Cu) mempunyai ikatan dengan bahan organik yang menyebabkan logam tersebut menjadi terjerap dalam ikatan dengan bahan organik. Beberapa faktor yang mempengaruhi jumlah pengikatan logam oleh humus atau bahan organik meliputi pH, kekuatan ion, berat molekul dan gugus fungsional. Proses dari terjadinya pengkhletan atau ikatan kompleks antara logam dengan asam organik biasanya terjadi ketika asam–asam organik diberikan atau bertambahnya asam organik dalam tanah akibat proses dekomposisi bahan organik akan menyebabkan terjadinya reaksi pertukaran ligan antara anion–anion organik yang berupa asam–asam organik seperti asam humat dan asam fulvat terhadap $-OH$ bebas. Kadar bahan organik yang meningkat akan diikuti dengan peningkatan kapasitas pertukaran kation (KTK).

2.5.2.3. Kapasitas Tukar Kation (KTK)

Kapasitas tukar kation (KTK) atau *cation exchangeable capacity* (CEC) merupakan jumlah total kation yang dapat dipertukarkan (*cation exchangeable*) pada permukaan koloid tanah, baik itu koloid liat maupun koloid humus yang bermuatan negatif (Gambar 2.7). Menurut Alloway (1995) kapasitas tukar kation tanah tergantung pada jumlah muatan negatif dari koloid–koloid tanah. Muatan negatif dari koloid–koloid tanah akan mengikat kation dalam tanah termasuk kation–kation logam berat. Muatan negatif pada permukaan koloid akan diimbangi kation dengan jumlah yang sama untuk menjaga keelektronetralan. Hal yang sama juga dijelaskan oleh Wild (1993), logam berat dalam tanah umumnya berbentuk kation (ion positif) dan akan diikat oleh anion–anion (ion negatif) dari koloid.

Menurut Tan (1992), setiap kation–kation dalam tanah mempunyai kemampuan yang berbeda untuk ditukarkan dengan kation yang dijerap kompleks penjerap tanah. Jumlah kation yang dijerap sering tidak setara dengan kation yang dipertukarkan. Ion–ion divalen diikat lebih kuat daripada ion–ion monovalen, sehingga akan lebih sulit untuk dipertukarkan. Menurut Alloway (1995) menyatakan bahwa beberapa kation logam berat mempunyai selektivitas terhadap kompleks penjerap tanah. Hal ini ditentukan oleh valensi dan tingkat

hidrasi. Jika semakin tinggi valensi maka kekuatan untuk menggantikan atau mempertukarkan semakin tinggi. Sebaliknya jika tingkat hidrasi kation semakin tinggi maka kekuatan kation untuk menggantikan atau mempertukarkan kation lainnya semakin rendah.



Gambar 2.7. Representasi Sederhana tentang Kapasitas Pertukaran (McCauley, 2005)

Faktor-faktor yang mempengaruhi KTK dalam tanah adalah pH tanah, tekstur, jenis dan kadar mineral liat silikat, kadar humus serta kadar Fe, Mn dan Al-oksida. Reaksi tanah alkalin akan menyebabkan hidrolisis gugus sianol, aluminol, karboksil, dan fenol. Hidrolisis demikian akan meningkatkan muatan negatif dan sekaligus meningkatkan KTK tanah. Semakin tinggi pH tanah, maka semakin tinggi KTK (Utomo *et al.*, 2016). Peningkatan KTK akibat peningkatan pH akan sangat besar pada tanah yang didominasi oleh koloid yang sumber muatannya tergantung pada pH. Tekstur menggambarkan kehalusan tanah. Semakin halus tekstur tanah, maka tanah semakin banyak mengandung koloid. Dengan demikian, semakin halus tekstur tanah maka semakin tinggi KTK tanah.

2.5.2.4. Potensial Redoks dalam Tanah

Reaksi oksidasi-reduksi merupakan salah satu reaksi penting yang terjadi dalam tanah. Dalam kaitannya dengan tanah, kondisi oksidasi sering dikaitkan dengan drainase tanah yang baik, sehingga memungkinkan kondisi *oxic* (aerobik) dan transfer oksigen dari udara atau permukaan tanah dapat terjadi.

Kondisi reduksi dikaitkan dengan drainase pada tanah yang kurang baik, atau kondisi dimana tanah selalu tergenang air (*waterlogged, anoxic*). Baik kondisi oksidasi maupun reduksi dapat terjadi secara bergantian. Kondisi *anoxic* juga terjadi pada tanah yang mengalami pencemaran organik, dimana semua oksigen telah digunakan oleh mikroorganisme dalam metabolismenya. Tabel 2.5 berikut menyajikan klasifikasi tanah ditinjau dari potensial redoksnya (Bitton, 1984).

Tabel 2.5. Klasifikasi Tanah Ditinjau dari Potensial Redoks

Klasifikasi Tanah	Potensial Redoks (mV)
Tanah teroksidasi	> 300
Tanah tereduksi sedang	100–300
Tanah tereduksi	–100 s.d 100
Tanah sangat tereduksi	–300 s.d –100

Sumber: Bitton (1984)

Semakin tinggi potensial redoks maka tanah memiliki kemampuan oksidasi yang tinggi. Sebaliknya semakin rendah potensial redoks maka tanah mempunyai kemampuan oksidasi yang rendah atau tanah reduksi (Utomo *et. al*, 2016).

Tabel 2.6. Urutan Pemanfaatan Elektron Akseptor Utama dalam Tanah, Potensi Kesetimbangan Setengah Reaksi pada pH 7, dan Potensi dari Reaksi-reaksi ini Diukur dalam Tanah

Reaksi	Eh pada pH 7 (V)	Pengukuran Potensial Redoks dalam Tanah (V)
Kehilangan O ₂	0,82	0.6 – 0.4
Kehilangan NO ₃ ⁻	0,54	0.5 – 0.2
Terbentuk Mn ²⁺	0,4	0.4 – 0.2
Terbentuk Fe ²⁺	0,17	0.3 – 0.1
Terbentuk HS ⁻	-0,16	0 – (-0.15)
Terbentuk H ₂	-0,41	(-0.15) – (-0.22)

Sumber: Bohn *et al.* (2001)

Potensial redoks juga dipengaruhi oleh aktivitas mikroorganisme, dimana menurut Yoshida (1978), aktivitas mikroorganisme tidak hanya mempengaruhi proses transformasi senyawa–senyawa organik dan anorganik tetapi juga mempengaruhi kemasaman dan potensial redoks tanah. Potensial redoks tanah juga mempengaruhi ketersediaan kadar Fe^{2+} dan Mn^{2+} (Tabel 2.6).

2.6. Metode Fraksinasi Logam Berat di Tanah

Fraksi–fraksi logam berat yang terdapat di dalam tanah dapat ditentukan menggunakan metode *Sequential Extraction Technique Community Bureau of Reference* (BCR) berdasarkan hasil modifikasi dari Chakraborty *et al.* (2105). *Sequential Extraction Technique* (SET) adalah suatu metode yang dapat mengungkapkan nasib (*fate*) dari kontaminan logam yang berada pada kondisi lingkungan yang berbeda dengan membedakan tipe dari ikatan logam. Metode ini mempelajari fraksinasi geokimia dari logam berat pada materi solid dan fase organik di tanah.

Metode SET mampu mengestimasi mobilitas dan ketersediaan logam berat serta dapat membedakan proporsi logam berat yang berasal dari sumber alamiah (fraksi *resistant*) yaitu dari pelapukan kristal silikat pada batuan dan bersumber dari aktivitas antropogenik (fraksi *nonresistant*) (Anitra, 2016). Fraksi geokimia pada metode SET adalah *easily, freely, leachable* dan *exchangeable* (EFLE), *acid reducible*, *oxidisable organic* dan *resistant*. Penjumlahan secara matematis dari fraksi EFLE, *acid reducible*, dan *oxidisable organic* disebut komponen *nonresistant*.

Fraksi logam berat menurut metode *Sequential Extraction Technique* (SET) BCR berdasarkan hasil modifikasi dari Chakraborty *et al.* (2015) yaitu sebagai berikut.

- (1) Fraksi 1 yaitu, fraksi yang mudah dipertukarkan dan dalam bentuk ion, karbonat dan bikarbonat. Fraksi ini merupakan fraksi yang terikat lemah pada permukaan tanah dengan gaya *Van Der Waals* sehingga mudah dilepaskan dari partikel tanah dan terlarut dalam air pori tanah.
- (2) Fraksi 2 yaitu, fraksi teradsorpsi pada permukaan Fe dan Mn oksida (fraksi *reducible*). Pada fraksi ini adanya pengikatan logam dan membentuk

komponen yang lebih stabil dengan partikel tanah dalam kondisi oksidanya. Fe dan Mn oksida pada fraksi ini bertindak sebagai pengikat pada permukaan tanah.

- (3) Fraksi 3 yaitu, fraksi yang terikat dengan bahan organik. Fraksi ini menunjukkan logam berat yang diikat oleh bahan organik misalnya asam humat dan asam fulvat yang stabil pada kondisi tereduksi.
- (4) Fraksi 4 yaitu, fraksi logam–logam alami terikat kuat di antara partikel–partikel tanah sebagai mineralnya. Fraksi 4 biasanya juga disebut dengan fraksi residual atau resisten.

2.7. Uji Korelasi Pearson

Metode statistik yang digunakan dalam analisis data pada penelitian ini adalah koefisien korelasi Pearson. Koefisien korelasi (r) digunakan untuk mengetahui kuat atau tidaknya hubungan antara variabel–variabel bebas dan variabel tidak bebas (variabel terikat). Nilai koefisien korelasi berada antara 1 dan -1 ($-1 \leq r \leq 1$). Variabel–variabel dikatakan mempunyai korelasi yang kuat jika nilai koefisien korelasinya lebih besar dari 0,5 atau lebih kecil dari $-0,5$. Jika nilai koefisien korelasinya positif berarti kenaikan nilai variabel bebas pada umumnya diikuti oleh kenaikan nilai variabel tidak bebas (variabel terikat), sedangkan jika nilai koefisien korelasinya negatif berarti kenaikan nilai variabel bebas pada umumnya diikuti oleh penurunan nilai variabel tidak bebas (variabel terikat).

Perangkat lunak statistik SPSS 16.0 digunakan untuk menentukan hubungan konsentrasi logam berat dalam tanah dengan sifat fisika dan kimia tanah. Uji pengaruh antar variabel–variabel digunakan nilai p -value atau dalam SPSS tertulis SIG (*significance*). Jika nilai p -value lebih rendah daripada α maka pengaruh antar variabel dikatakan signifikan, sedangkan jika nilainya lebih tinggi maka berarti pengaruh antar variabelnya tidak signifikan. Nilai α adalah nilai koefisien kepercayaan yang dalam perhitungan ini digunakan $\alpha = 0,05$ atau tingkat kepercayaan 95%. Adapun rumus perhitungan untuk menentukan koefisien korelasi antara variabel tidak bebas y terhadap variabel bebas x ditunjukkan pada persamaan 1 berikut:

$$r = \frac{n\sum xy - (\sum x)(\sum y)}{\sqrt{\{n\sum x^2 - (\sum x)^2\} \{n\sum y^2 - (\sum y)^2\}}} \dots\dots\dots(1)$$

Keterangan:

n = Banyaknya Pasangan data x dan y

$\sum x$ = Total Jumlah dari Variabel x

$\sum y$ = Total Jumlah dari Variabel y

$\sum x^2$ = Kuadrat dari Total Jumlah Variabel x

$\sum y^2$ = Kuadrat dari Total Jumlah Variabel y

$\sum xy$ = Hasil Perkalian dari Total Jumlah Variabel x dan Variabel y

2.8. Analisis Logam Berat dengan *Atomic Adsorption Spectrophotometer* (AAS)

Analisis logam berat dapat ditentukan menggunakan metode spektrofotometri serapan atom (AAS). Prinsip dasar spektrofotometri serapan atom adalah interaksi antara radiasi elektromagnetik dengan sampel. Metode absorpsi atom bergantung pada absorpsi cahaya oleh atom. Atom menyerap cahaya pada panjang gelombang tertentu berdasarkan karakteristik elemennya (Khopkar, 1998). Absorpsi yang terjadi mengikuti hukum *Lambert–Beer*, yang dapat ditulis pada persamaan 2 berikut.

$$A = \epsilon b c \dots\dots\dots(2)$$

Keterangan:

A : Absorbansi (serapan)

ϵ : koefisien ekstingsi molar ($M^{-1} \text{ cm}^{-1}$)

b : Tebal kuvet (cm)

c : Konsentrasi (M)

Panjang gelombang yang digunakan untuk melakukan analisis adalah panjang gelombang dimana suatu zat memberikan penyerapan paling tinggi yang disebut dengan λ_{maks} . Logam Cu, Mn dan Zn menyerap cahaya pada panjang gelombang yang berbeda yaitu logam Cu pada panjang gelombang 324,7 nm (SNI 6989.6–2009) dan logam Zn pada panjang gelombang 213,9 nm (SNI 6989.7–2009).

Dalam analisa secara spektrometri, teknik yang biasa digunakan antara lain:

(1) Metode Kurva Kalibrasi

Dalam metode kurva kalibrasi ini, dibuat seri larutan standar dengan berbagai konsentrasi dan absorbansi dari larutan tersebut diukur dengan AAS. Selanjutnya membuat grafik antara konsentrasi (C) dengan Absorbansi (A) yang merupakan garis lurus melewati titik nol dengan slope = ϵb atau slope = a/b , konsentrasi larutan sampel diukur dan diinterpolasi ke dalam kurva kalibrasi atau dimasukkan ke dalam persamaan regresi linear pada kurva kalibrasi.

(2) Metode Adisi Standar

Metode ini dipakai secara luas karena mampu meminimalkan kesalahan yang disebabkan oleh perbedaan kondisi lingkungan (matriks) sampel dan standar. Dalam metode ini dua atau lebih sejumlah volume tertentu dari sample dipindahkan ke dalam labu takar. Satu larutan diencerkan sampai volume tertentu, kemudian diukur absorbansinya tanpa ditambah dengan zat standar, sedangkan larutan yang lain sebelum diukur absorbansinya ditambah terlebih dahulu dengan sejumlah tertentu larutan standar dan diencerkan seperti pada larutan yang pertama. Menurut hukum Beer akan berlaku hal-hal berikut:

$$A_x = k \cdot C_x; \quad A_T = k(C_s + C_x) \quad \dots\dots\dots(3)$$

Keterangan:

C_x = konsentrasi zat sampel

C_s = konsentrasi zat standar yang ditambahkan ke larutan sampel

A_x = Absorbansi zat sampel (tanpa penambahan zat standar)

A_T = Absorbansi zat sampel + zat standar

Jika kedua persamaan di atas digabung, akan diperoleh:

$$C_x = C_s \times \{A_x/(A_s - A_x)\} \quad \dots\dots\dots(4)$$

Konsentrasi zat dalam sampel (C_x) dapat dihitung dengan mengukur A_x dan A_T dengan spektrofotometer. Jika dibuat suatu seri penambahan zat standar dapat pula dibuat suatu grafik antara A_T dan C_s , garis lurus yang diperoleh diekstrapolasi ke $A_T = 0$, sehingga diperoleh:

$$C_x = C_s \times \{A_x/(0 - A_x)\}; \quad C_x = C_s \times (A_x/-A_x) \quad \dots\dots\dots(5)$$

2.9. Evaluasi Potensi Tanah sebagai Sumber Kontaminan Logam Berat dengan Metode *Risk Assessment Code* (RAC)

Resiko lingkungan merupakan suatu faktor atau proses dalam lingkungan yang mempunyai kemungkinan (*probability*) tertentu untuk menyebabkan konsekuensi yang merugikan manusia dan lingkungannya. Resiko lingkungan mengandung unsur yang tidak pasti, kemungkinan terjadinya dapat tinggi atau rendah dan tidak dapat dikatakan pasti terjadi. Ketidakpastian dalam memperkirakan adanya resiko dapat disebabkan dari beberapa hal yaitu kesalahan metodologi, terjadinya kemungkinan yang rendah (*low probability event*) dan kejadian yang tidak dapat diperkirakan.

Penilaian dampak berbahaya (*risk assessment*) dari logam terhadap kehidupan biota dan ekosistem perairan secara keseluruhan, bukan hanya konsentrasi total logam yang berada di perairan yang menentukan akan tetapi konsentrasi logam yang tersedia secara biologis (*bioavailability*) juga sangat berpengaruh. Selain itu, sangat penting mengidentifikasi sumber logam yang masuk ke perairan, apakah bersumber dari kegiatan manusia (antropogenik) atau alamiah. Informasi tersebut sangat dibutuhkan untuk menunjang kegiatan monitoring dan evaluasi pencemaran logam dalam suatu lokasi.

Tabel 2.7. *Risk Assessment Code* (RAC)

Kategori	Resiko	Logam Fraksi 1 (% dari Total)
I	Tidak Beresiko (TB)	< 1
II	Resiko Rendah (RR)	1–10
III	Resiko Sedang (RS)	11–30
IV	Resiko Tinggi (RT)	31–50
V	Sangat Beresiko Tinggi (SBT)	> 50

Sumber: Sundaray *et al.* (2011)

Evaluasi kontaminasi logam berat di perairan berasal dari tanah dalam menilai resiko tersebut dapat digunakan indeks penilaian resiko yaitu *Risk Assessment Code* (RAC). RAC dapat digunakan dalam penilaian ketersediaan

(availabilitas) logam di tanah dengan mengaplikasikan suatu skala pada nilai persentase logam di fraksi *exchangeable* dan karbonat (Honglei, *et al.*, 2008; Sundaray *et al.*, 2011). Kategori resiko berdasarkan RAC dapat dilihat pada Tabel 2.7.

2.10. Baku Mutu Logam Berat di Perairan

Berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air, kriteria mutu air terbagi menjadi empat kelas yaitu sebagai berikut (Tabel 2.8).

Tabel 2.8. Baku Mutu Logam Berat dalam Perairan menurut PP No. 82 Tahun 2001

Parameter	Satuan	Kelas				Keterangan
		I	II	III	IV	
Tembaga (Cu)	mg/L	0,02	0,02	0,02	0,2	Bagi pengolahan air minum secara konvensional, $Cu \leq 1$ mg/L
Seng (Zn)	mg/L	0,05	0,05	0,05	2	Bagi pengolahan air minum secara konvensional, $Zn \leq 5$ mg/L

Sumber: Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001

(1) Kelas I

Air yang peruntukannya dapat digunakan untuk air baku air minum atau peruntukkan lain yang mempersyaratkan mutu air yang sama dengan kegunaan tersebut.

(2) Kelas II

Air yang peruntukannya dapat digunakan untuk prasarana/sarana rekreasi air, pembudidayaan ikan air tawar, peternakan, air untuk mengairi pertanaman atau peruntukan lain yang mempersyaratkan mutu air yang sama dengan kegunaan tersebut.

(3) Kelas III

Air yang peruntukannya dapat digunakan untuk pembudidayaan ikan air tawar, peternakan, air untuk mengairi pertanaman dan atau peruntukan lain yang mempersyaratkan mutu air yang sama dengan kegunaan tersebut.

(4) Kelas IV

Air yang peruntukannya dapat digunakan untuk mengairi pertanaman dan atau peruntukan lain yang mempersyaratkan mutu air yang sama dengan kegunaan tersebut.

BAB III

KONSEP PENELITIAN

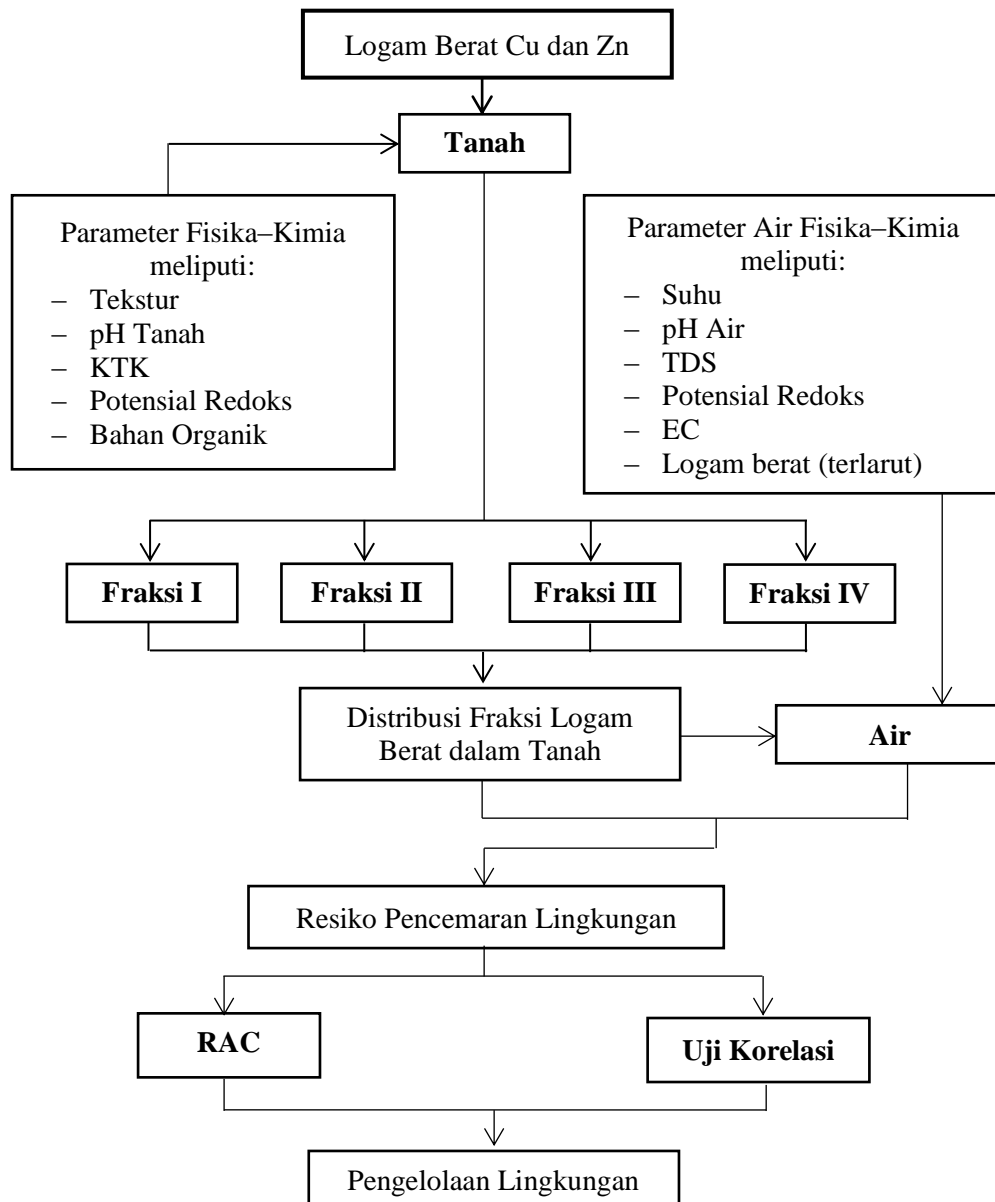
3.1. Kerangka Konsep

Sumber Nyolo atau Mata Air Nyolo merupakan salah satu mata air yang terdapat di Karangploso, Kabupaten Malang. Daerah Sumber Nyolo merupakan salah satu daerah yang mempunyai penggunaan lahan yang berbeda-beda yang diakibatkan oleh aktivitas masyarakat setempat yaitu dari hutan primer menjadi lahan agroforestri. Alih guna lahan hutan menjadi lahan pertanian sudah menunjukkan dampak yang sangat besar terutama terhadap kerusakan lingkungan.

Adanya alih guna lahan ini menyebabkan sifat fisik dan kimia tanah berubah. Dampak negatif yang ditimbulkan oleh adanya alih fungsi lahan ini akan mempengaruhi sistem tanah dan kemudian akan berdampak pada air yang terdapat didekatnya. Kontaminan yang timbul akibat adanya alih fungsi lahan ini salah satunya adalah logam berat. Logam berat dapat menjadi pencemar yaitu berasal dari aktivitas masyarakat setempat seperti aktivitas pertanian dari penggunaan pupuk dan hasil dari limbah rumah tangga. Logam berat yang terdapat di tanah ini kemudian dapat masuk ke badan air dan dapat menyebabkan adanya penurunan kualitas air. Pencemaran logam berat ditentukan oleh fraksi logam. Konsentrasi masing-masing fraksi logam berat di tanah dipengaruhi oleh sifat fisika-kimia tanah pada Gambar 3.1.

Unsur logam berat yang berada baik di tanah maupun di perairan dianggap berbahaya karena persenyawaan logam tersebut tidak dapat dihancurkan (*non degradable*) yang berakibat terjadinya akumulasi baik di tanah maupun di perairan. Logam berat umumnya terikat pada fase yang berbeda-beda di dalam tanah berdasarkan fraksi geokimianya. Konsentrasi masing-masing fraksi geokimia logam berat dipengaruhi oleh sifat fisika-kimia tanah itu sendiri yang meliputi tekstur tanah, pH tanah, kapasitas tukar kation (KTK), potensial redoks dan bahan organik tanah. Besarnya sifat fisika-kimia tanah akan menentukan distribusi fraksi logam berat tersebut dalam tanah dan mobilisasi fraksi logam berat dari tanah menuju sistem perairan. Oleh karena itu, sifat fisika kimia tanah dapat digunakan sebagai indikator untuk menentukan ketersediaan logam berat di badan air. Dengan

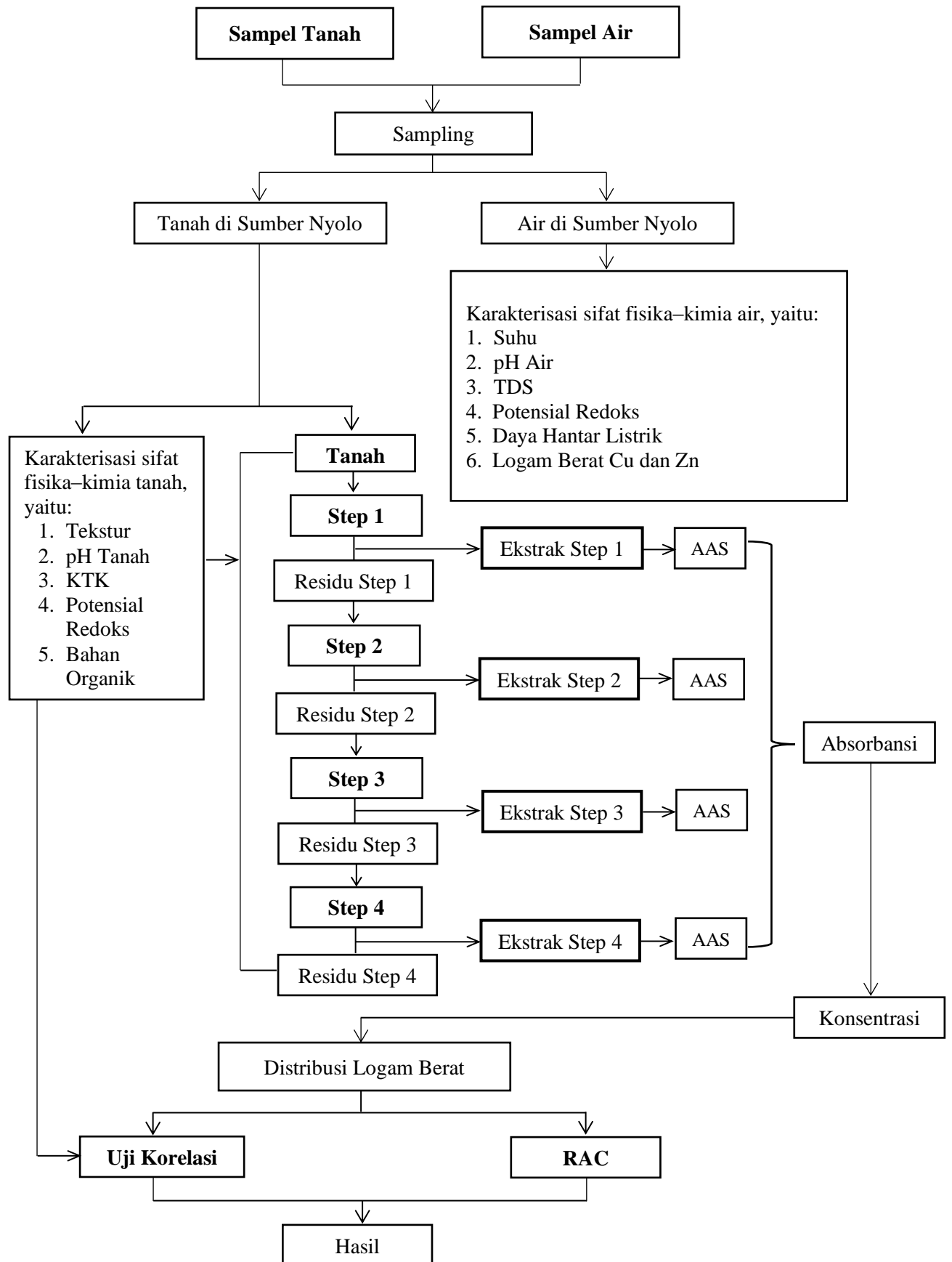
Mengetahui sifat fisika kimia tanah di sekitar sistem perairan akan memberikan informasi kontaminasi logam berat di badan air yang lebih stabil daripada hanya dengan mengetahui konsentrasi logam berat di badan air.



Gambar 3.1. Diagram Alir Kerangka Konsep Penelitian

3.2. Kerangka Operasional

Tahapan dalam penelitian ini meliputi pengambilan sampel tanah dan air di Sumber Nyolo, Desa Ngenep, Karangploso, analisis sifat fisika–kimia tanah dan analisis fraksi logam dilakukan di laboratorium, dilanjutkan dengan analisis data seperti yang tertera pada Gambar 3.2.



Gambar 3.2. Diagram Alir Langkah-langkah Penelitian

Analisis logam berat dari sampel tanah dilakukan dengan menggunakan metode *sequential extraction* modifikasi BCR (Chakraborty *et al.*, 2015). Absorbansi logam Cu dan Zn pada masing–masing fraksi logam berat didapatkan dari analisis menggunakan *Atomic Adsorption Spectrophotometer* (AAS). Dari nilai absorbansi yang didapatkan kemudian akan diketahui konsentrasi dari logam berat dari masing–masing fraksi. Konsentrasi ini digunakan untuk menentukan distribusi logam berat Cu dan Zn serta tingkat pencemarannya yang dianalisis menggunakan indeks penilaian *Risk Assessment Code* (RAC). Sedangkan untuk mengetahui hubungan korelasi antara sifat fisika–kimia tanah terhadap ketersediaan fraksi–fraksi logam berat ditentukan dengan uji korelasi Pearson.

3.3. Hipotesis Penelitian

Hipotesis dari penelitian ini sebagai berikut:

- (1) Distribusi fraksi logam berat Cu dan Zn dalam tanah di Sumber Nyolo sebagai berikut:

Karena merupakan tanah hutan pH pada tanah di sumber nyolo diduga mempunyai pH yang asam.

- Pada pH yang asam, logam Cu dan Zn akan lebih banyak tersedia di tanah. Sehingga pada pH asam, logam Cu dan Zn akan banyak berada dalam fraksi 1 (fraksi yang terlarut dalam asam).
 - Pada nilai potensial redoks yang tinggi maka logam–logam berat akan banyak terdapat dalam fraksi 2 (*reducible fraction*) yaitu fraksi yang berikatan dengan Fe dan Mn oksida.
 - Pada nilai bahan organik dan KTK yang tinggi, logam–logam berat yang terdapat dalam bentuk kation akan banyak terdapat dalam fraksi 3. Pada fraksi 3 yaitu *oxidisable fraction*, logam–logam berat akan banyak terikat pada berbagai bentuk bahan organik terutama humus dan asam fulvat. Pada fraksi 3 ini juga dipengaruhi oleh ukuran partikel tanah.
 - Pada logam–logam yang terikat kuat dengan mineral, logam–logam ini akan terdapat dalam fraksi 4.
- (2) Tingginya konsentrasi logam–logam berat Cu dan Zn pada tiap fraksi maka nilai *Risk Assessment Code* (RAC) akan semakin besar.

BAB IV

METEDOLOGI PENELITIAN

4.1. Tempat dan Waktu Penelitian

Penelitian dilakukan dalam jangka waktu bulan April 2018 – Oktober 2018. Analisis sifat fisika–kimia tanah dilakukan di Laboratorium Kimia Lingkungan Fakultas MIPA serta Laboratorium Kimia dan Fisika Tanah Fakultas Pertanian Universitas Brawijaya. Analisis fraksi logam berat Cu dan Zn dalam tanah dilakukan di Laboratorium Lingkungan dan Laboratorium Instrumentasi, Jurusan Kimia, Universitas Brawijaya.

4.2. Alat dan Bahan

4.2.1. Alat

Alat–alat yang digunakan antara lain: serangkaian peralatan gelas, pipet tetes, gelas arloji, desikator, *shaker* (*Edmund Buhler*), sentrifugator, kertas saring, bola hisap, ayakan 150 dan 200 mesh, cawan penguapan, *core sampler*, *ice box*, *blue ice*, botol polietilen, kantong polibag, GPS, pH meter digital (*ATC PH–009(I)*), termometer (*E-1 Portable*), TDS meter (*E-1 Portable*), ORP meter (*Kedida CT–8022*), *water bath* dan AAS (*Shimadzu AA–6200*).

4.2.2. Bahan

Bahan–bahan yang digunakan antara lain: asam nitrat (HNO_3) 65%, asam asetat (CH_3COOH) (*Merck*), hidrogen peroksida (H_2O_2), hidroksilamin hidroklorida ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) (*Merck*), asam klorida (HCl), ammonium asetat ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COOH}$) (*Merck*), tembaga(II) nitrat ($\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$), zink(II) sulfat (ZnSO_4) dan aquades.

4.3. Tahapan Penelitian

Adapun tahapan penelitian untuk analisis fraksi logam berat Cu dan Zn dalam tanah sebagai berikut:

- (1) Sampling tanah.
- (2) *Pretreatment* sampel tanah.

- (3) Karakterisasi sifat fisika–kimia tanah.
- (4) Penentuan fraksi logam Cu dan Zn dengan ekstraksi bertingkat metode BCR termodifikasi.
- (5) Uji korelasi sifat fisika–kimia tanah terhadap ketersediaan fraksi–fraksi logam berat.
- (6) Evaluasi kontaminasi logam berat dalam tanah menggunakan *Risk Assessment Code* (RAC).

4.4. Prosedur Kerja

4.4.1. Pengambilan Sampel Tanah

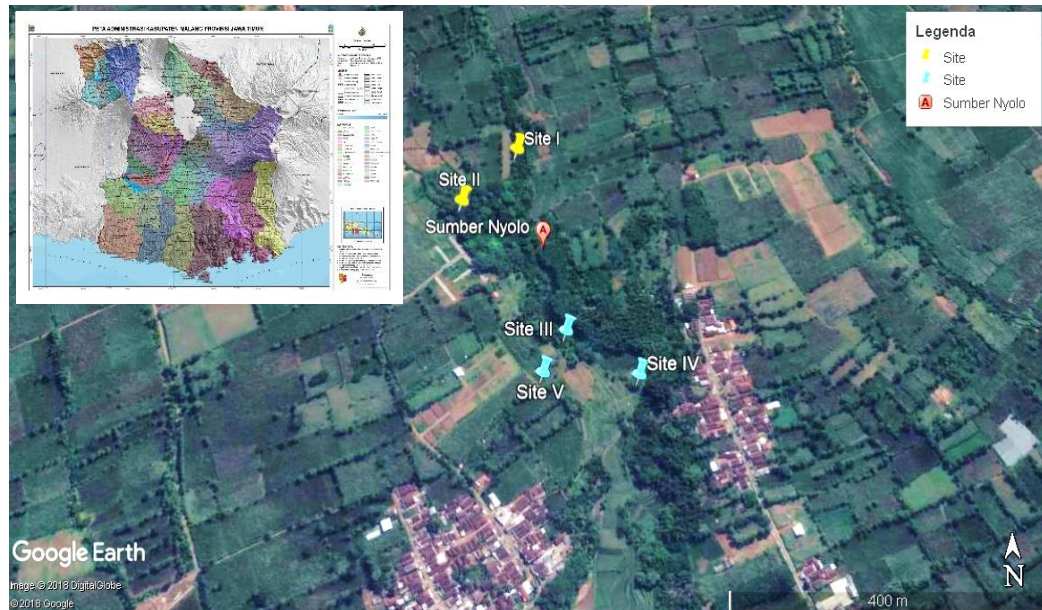
Waktu pengambilan sampel pada tanggal 28 Maret 2018. Lokasi sampling ditentukan secara sengaja atau *purposive sampling* di Sumber Nyolo, Desa Ngenep, Karangploso, Kabupaten Malang. Sampel diambil sebanyak lima titik dan setiap titik diambil sebanyak tiga kali. Sampel diambil dibagian atas dan hilir Sumber Nyolo. Lokasi I dan II berada di atas dan hulu dari Sumber Nyolo. Lokasi III, IV dan V berlokasi di Curah Glogo dan Curah Lang–lang (Tabel 4.1 dan Gambar 4.1). Sampel tanah kemudian dipindahkan ke dalam tempat penyimpanan yang sudah disiapkan.

Tabel 4.1. Titik Koordinat Pengambilan Sampel

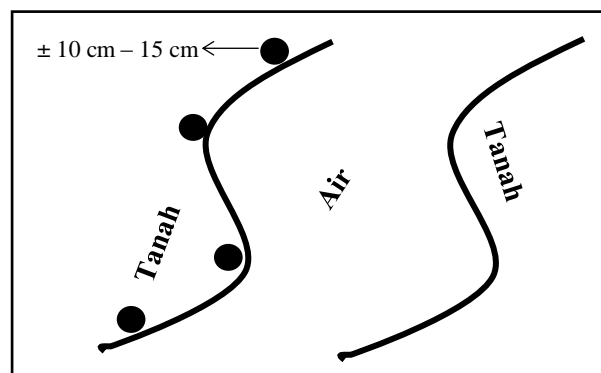
No	Lokasi Sampling	Titik Koordinat		Keterangan
		Lintang	Bujur	
1	I	7°52'41.30" S	112°37'20.22" E	Berada di atas dan hulu Sumber Nyolo
	II	7°52'44.20" S	112°37'17.40" E	
2	III	7°52'50.90" S	112°37'22.40" E	Curah Glogo and Curah Lang-lang
	IV	7°52'53.00" S	112°37'25.70" E	
	V	7°52'52.90" S	112°37'21.25" E	

Sampel tanah diambil pada kedalaman 0 cm – 15 cm. Pada setiap titik diambil sampel tanah sebanyak tiga kali kemudian dicampur atau dihomogenkan dan diberi label dengan keterangan tempat dari masing–masing lokasi dan dimasukkan ke dalam kantong polibag. Sampel disimpan dalam *ice box* yang telah dikondisikan suhunya $\pm 4^{\circ}\text{C}$. Jarak pengambilan sampel tanah ± 10 cm dari tepi

badan air (Gambar 4.2). Kemudian setiap sampel tanah yang diambil di setiap lokasi dicatat koordinatnya.



Gambar 4.1. Peta Lokasi Sampling dengan Peta Kab. Malang (inlet)



Gambar 4.2. Ilustrasi Jarak Pengambilan Sampel Tanah

4.4.2. Pretreatment Sampel Tanah

Tanah yang sudah didapatkan dilakukan pengeringan dengan cara dioven pada suhu 105°C – 110°C selama ± 1 jam. Sampel kemudian dipindahkan ke dalam desikator selama ± 30 menit sampai dingin dan selanjutnya sampel ditimbang. Pemanasan diulangi sampai didapatkan berat konstan.

Sampel tanah yang telah kering kemudian ditumbuk menggunakan mortar kemudian diayak menggunakan ayakan berukuran 150–200 mesh. Sampel tanah

yang sudah diayak kemudian dimasukkan dalam mangkuk plastik bertutup. Sampel yang ditempatkan pada mangkuk plastik bertutup dilengkapi dengan label disertai keterangan, kemudian disimpan dengan teratur di rak penyimpanan. Sampel siap digunakan untuk analisis lebih lanjut. Sampel tanah yang digunakan adalah sampel tanah yang berada diantara ayakan 150–200 mesh.

4.4.3. Karakterisasi Sifat Fisika–Kimia Tanah

Penentuan sifat fisika–kimia tanah meliputi tekstur tanah, pH, potensial redoks, kadar bahan organik, dan kapasitas tukar kation (KTK).

4.4.3.1. Analisis Tekstur Tanah dengan Metode Pipet

Sampel tanah dikeringkan pada suhu ruangan dan ditimbang sebanyak 20 g. Sampel dimasukkan ke dalam erlenmeyer 500 mL dan ditambahkan 50 mL akuades, untuk memberi suasana asam pada larutan maka ditambahkan HCl 2 M. Larutan H_2O_2 ditambahkan sebanyak 10 mL dan kemudian didiamkan beberapa saat agar sampel bereaksi dengan pelarut dan kemudian ditambahkan lagi larutan H_2O_2 sebanyak 10 mL. Larutan sampel diletakkan di atas *hot plate* pada suhu di bawah $100^{\circ}C$ dan suhunya dinaikkan secara perlahan sambil ditambahkan H_2O_2 setiap 10 menit hingga mendidih. Larutan HCl 2 M sebanyak 50 mL dan akuades ditambahkan sehingga volumenya menjadi 250 mL dan dicuci dengan akuades sebanyak 4–5 kali. Sebanyak 20 mL kalgon 5% ditambahkan dan dibiarkan selama semalam. Akuades ditambahkan sampai volume tertentu dan dikocok dengan pengocok listrik selama 5 menit.

Ayakan 0,05 mm ditempatkan di atas labu ukur 100 mL dan sampel tanah dipindahkan di atas ayakan. Kemudian sampel dicuci dengan cara disemprot dengan akuades. Tanah yang bersih yang tidak lolos ayakan dipindahkan ke atas loyang dan dikeringkan di atas *hot plate*. Akuades ditambahkan ke dalam sampel tanah yang ditampung dalam gelas ukur 1000 mL sampai tanda batas. Larutan blanko dibuat dengan melakukan tahapan–tahapan di atas tanpa sedimen.

Larutan yang ditampung dalam gelas ukur 100 mL diaduk. Kemudian sampel diambil dengan cara dipipet sebanyak 20 mL pada kedalaman 10 cm dari permukaan. Selanjutnya sampel yang sudah diambil dikeringkan dalam oven. Sebaran ukuran tanah ditentukan dengan mengayak hasil saringan yang sudah

dikeringkan dalam set ayakan yang terdiri dari beberapa ukuran dengan bantuan mesin pengocok ayakan. Kemudian ditimbang untuk masing–masing tingkatan ukuran.

(a) Partikel liat

$$\text{Massa liat} = \frac{1000 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \times (\text{massa pipet 2} - \text{massa blanko pipet 2})$$

(b) Partikel debu

$$\text{Massa debu} = \frac{1000 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \times (\text{massa pipet 1} - \text{massa blanko pipet 1})$$

(c) Partikel pasir

Partikel pasir dapat diketahui dari berat masing–masing pada proses pengayakan. Persentase masing–masing bagian didapatkan dari massa total (massa liat + massa debu + massa pasir). Tekstur tanah diperoleh dengan menggunakan bantuan segita tekstur.

(Balai Penelitian Tanah, 2005)

4.4.3.2. Analisis pH Tanah Menggunakan pH Meter

Tanah ditimbang sebanyak 10 gram kemudian dimasukkan dalam gelas beaker. Selanjutnya ditambahkan akuades sebanyak 50 mL dan gelas beaker ditutup menggunakan aluminium foil agar sampel tidak tumpah pada saat pengocokkan. Kemudian sampel dikocok dengan *shaker* selama 1 jam dengan kecepatan 150 rpm. Setelah 1 jam sampel dapat diukur dengan pH meter yang sudah dikalibrasi.

(Balai Penelitian Tanah, 2005)

4.4.3.3. Analisis Potensial Redoks dengan ORP Meter

Tanah ditimbang sebanyak 10 gram kemudian dimasukkan dalam gelas beaker. Selanjutnya ditambahkan akuades sebanyak 50 mL dan gelas beaker ditutup menggunakan aluminium foil agar sampel tidak tumpah pada saat pengocokkan. Kemudian sampel dikocok dengan *shaker* selama 1 jam dengan kecepatan 150 rpm. Setelah 1 jam sampel dapat diukur dengan ORP meter.

(Balai Penelitian Tanah, 2005).

4.4.3.4. Analisis Bahan Organik Tanah

Tanah yang sudah lolos ayakan 0,5 mm ditimbang sebanyak 0,5 gram dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer 50 mL. Larutan K_2CrO_7 1 M sebanyak 10 mL dan H_2SO_4 pekat sebanyak 20 mL dimasukkan ke dalam erlenmeyer kemudian dikocok agar tanah bereaksi sempurna dan didiamkan selama 30 menit. Larutan blanko (tanpa tanah) di *treatment* sama seperti larutan di atas. Larutan yang sudah didiamkan selama 30 menit kemudian diencerkan dengan 200 mL akuades dan ditambahkan 10 mL H_3PO_4 85% serta 30 tetes indikator difenilamina. Kemudian larutan tersebut dititrasi dengan $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 1 M. Titrasi dihentikan yang ditandai dengan perubahan warna dari warna gelap menjadi hijau terang.

(Balai Penelitian Tanah, 2005).

4.4.3.5. Analisis Kapasitas Tukar Kation (KTK) Tanah

Tanah yang sudah lolos ayakan 0,5 mm ditimbang sebanyak 1 gram. Kemudian ditambahkan 10 mL akuades, dikocok dengan shaker selama 30 menit. Setelah 30 menit disentrifugasi selama 10 menit dan kemudian didekantansi. Ammonium asetat (NH_4CH_3COO) pH 7 sebanyak 10 mL ditambahkan ke dalam sisa tanah. Kemudian larutan di *shaker* kembali selama 1 jam kemudian disentrifugasi selama 10 menit. Setelah 10 menit larutan disaring dengan kertas saring. Larutan NH_4CH_3COO 1 M pH 7 yang mengandung 1% NH_4Cl 1 M sebanyak 10 mL ditambahkan ke dalam residu tanah dan disentrifugasi selama 10 menit. Residu tanah dicuci dengan menambahkan 10 mL etanol ke dalam residu tanah dan kemudian disentrifugasi selama 10 menit. Cairan yang terpisah dibuang dan tanah yang ada jangan sampai terbuang. Langkah–langkah ini diulangi sebanyak tiga kali.

Residu tanah yang tersisa ditambahkan akuades 10 mL, dimasukkan ke dalam tabung kjeldahl dan ditambahkan 50 mL akuades, 20 mL NaOH 40% dan didestilasi. Hasil destilasi ditampung dalam erlenmeyer yang berisi 15 mL H_2SO_4 0,1 M yang ditambah 3 tetes indikator *Conway*. Destilasi dihentikan setelah volume tampungan mencapai 50 mL. Hasil destilasi dititrasi dengan NaOH yang sudah diketahui molaritasnya. Volume NaOH yang dibutuhkan

untuk titrasi sampai terjadi perubahan warna dari merah menjadi hijau. (Balai Penelitian Tanah, 2005).

4.4.4. Karakterisasi Sifat Fisika–Kimia Air

Penentuan sifat fisika–kimia air meliputi suhu, pH, potensial redoks, total padatan terlarut (TDS), daya hantar listrik, dan kadar bahan organik.

4.4.4.1. Analisis Suhu Air

Disiapkan termometer digital yang akan digunakan, kemudian dimasukkan ke dalam sampel air dan dibiarkan selama 2 menit hingga 5 menit sampai termometer menunjukkan nilai yang stabil. Hasil pembacaan pada skala termometer dicatat (SNI 06–6989.23–2005).

4.4.4.2. Analisis pH Air

Sampel air yang telah dihomogenkan diambil sebanyak 50 mL dan dimasukkan dalam gelas beaker 100 mL, kemudian pH meter yang sudah dikalibrasi dimasukkan ke dalam sampel air dan ditunggu sampai pH meter menunjukkan pembacaan yang stabil. Selanjutnya, hasil pembacaan angka pada pH meter dicatat (SNI 06–6989.11–2004).

4.4.4.3. Analisis Potensial Redoks

Disiapkan ORP meter yang sudah dikalibrasi. Sampel air yang sudah dihomogenkan diambil sebanyak 50 mL dan dimasukkan dalam gelas beaker 100 mL, kemudian ORP meter yang telah dikalibrasi dimasukkan ke dalam sampel air sampai ORP meter menunjukkan pembacaan yang stabil. Selanjutnya, hasil pembacaan angka pada tampilan ORP meter dicatat.

4.4.4.4. Analisis Total Padatan Terlarut (TDS)

Sampel air yang telah dihomogenkan diambil sebanyak 50 mL dan dimasukkan ke dalam gelas beaker 100 mL, TDS meter yang sudah dikalibrasi kemudian dimasukkan ke dalam sampel air sampai TDS meter menunjukkan pembacaan yang konstan. Selanjutnya hasil pembacaan angka pada tampilan TDS meter dicatat.

4.4.4.5. Analisis Daya Hantar Listrik (*Electrical Conductivity*)

Sampel air yang telah dihomogenkan kemudian diambil sebanyak 50 mL dan dimasukkan dalam gelas beaker 100 mL. Selanjutnya EC meter yang sudah dikalibrasi dimasukkan ke dalam sampel air sampai EC meter menunjukkan pembacaan yang tetap. Hasil pembacaan angka pada tampilan EC meter dicatat (SNI 06–6989.1–2004).

4.4.4.6. Analisis Bahan Organik Air

Sampel air dipipet sebanyak 25 mL dan dimasukkan ke dalam erlenmeyer, kemudian ditambahkan 0,5 mL H_2SO_4 6 M dan beberapa tetes larutan KMnO_4 0,01 M hingga berwarna merah muda. Selanjutnya ditambahkan 10 mL larutan KMnO_4 0,01 M larutan akan menjadi berwarna merah kemudian dipanaskan selama 10 menit, warna larutan menjadi lebih muda. Suhu diturunkan menjadi 80°C dan ditambahkan 10 mL asam oksalat 0,01 M, selanjutnya dititrasi dengan KMnO_4 0,01 M hingga larutan berwarna merah muda.

4.4.4.7. Penentuan Konsentrasi Logam Terlarut di Air

1. Penentuan Konsentrasi Logam Cu

Sampel air diambil dan disaring dengan saringan membran berpori ukuran $0,45\ \mu\text{m}$ hingga mencapai volume 100 mL, kemudian dimasukkan dalam botol plastik 100 mL. Sampel air ditambahkan 1 mL larutan HNO_3 pekat. Selanjutnya sampel dianalisis dengan AAS.

(SNI 6989.6:2009)

2. Penentuan Konsentrasi Logam Zn

Sampel air diambil dan disaring dengan saringan membran berpori ukuran $0,45\ \mu\text{m}$ hingga mencapai volume 100 mL, kemudian dimasukkan dalam botol plastik 100 mL. Sampel air ditambahkan 1 mL larutan HNO_3 pekat. Selanjutnya sampel dianalisis dengan AAS.

(SNI 6989.7:2009)

3. Analisis Konsentrasi Logam Terlarut Menggunakan AAS dengan Metode Kurva Standar

Absorbansi larutan uji diukur menggunakan AAS pada panjang gelombang 324,7 nm untuk logam Cu (SNI 6989.6–2009), dan 213,9 nm untuk logam Zn (SNI 6989.7–2009). Sebelumnya dibuat larutan kerja untuk Cu dan Zn dengan kadar yang berbeda secara proporsional dan berada pada rentang pengukuran, kemudian larutan kerja diukur menggunakan AAS.

Dari hasil pengukuran menggunakan AAS, didapatkan absorbansi dari masing-masing sampel dan dapat dibuat kurva standar. Dari kurva standar, kemudian terdapat persamaan linier yaitu:

$$y = ax \quad \dots\dots\dots(6)$$

dimana:

y : Absorbansi larutan standar

a : ϵ b

x : Konsentrasi larutan standar

sehingga untuk menghitung konsentrasi sampel dapat digunakan Persamaan 7 berikut:

$$A = \epsilon b c \text{ (Persamaan Lambert-Beer)} \quad \dots\dots\dots(7)$$

$$C_{\text{sampel}} = \frac{A_{\text{sampel}}}{\epsilon b}$$

$$C_{\text{sampel}} = \frac{A_{\text{sampel}}}{a}$$

4.4.5. Penentuan Fraksi Logam Cu dan Zn dengan Ekstraksi Bertingkat Metode BCR Termodifikasi

Analisis logam berat dari sampel tanah dilakukan dengan menggunakan metode ekstraksi bertingkat BCR (*Community Bureau of Reference*) yang telah dimodifikasi (*Three-steps of sequential extraction*) (Chakraborty *et al.*, 2015; Li *et al.*, 2013; Wali *et al.*, 2014) sebagai berikut:

(a) Fraksi 1

Sampel tanah yang telah dikeringkan ditimbang sebanyak 1 gram, kemudian ditambahkan 40 mL asam asetat (CH_3COOH) 0,11 M dan dikocok menggunakan

shaker selama 16 jam dengan kecepatan 200 rpm pada suhu kamar, setelah itu sampel disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 15 menit. Filtrat kemudian dianalisis dengan alat AAS untuk menentukan konsentrasi logam pada fraksi 1. Residu yang didapatkan digunakan untuk analisis pada langkah kerja selanjutnya.

(b) Fraksi 2

Residu dari fraksi 1 dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C selama 2 jam kemudian ditimbang dan dicatat beratnya. Selanjutnya ditambahkan dengan 40 mL hidroksilamin hidroklorida ($\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$) 0,5 M (diatur pH menjadi 1,5 dengan penambahan HNO_3 2 M), kemudian dikocok menggunakan *shaker* dengan kecepatan 200 rpm selama 16 jam. Setelah 16 jam kemudian disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 15 menit. Filtrat dianalisis dengan AAS untuk menentukan konsentrasi logam pada fraksi 2. Residu yang didapatkan digunakan untuk analisis pada langkah selanjutnya.

(c) Fraksi 3

Residu dari fraksi 2 dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C selama 2 jam kemudian ditimbang dan dicatat beratnya, selanjutnya ditambahkan dengan 10 mL H_2O_2 8,8 M dan didestruksi dengan stirer selama 1 jam pada temperatur kamar. Selanjutnya sampel didestruksi lagi dengan pemanasan pada suhu 85°C dalam *water bath* selama 1 jam hingga sampel berkurang sekitar 2 mL–3 mL. Destruksi dilanjutkan lagi dengan penambahan 10 mL H_2O_2 dan dipanaskan pada suhu 85°C selama 1 jam dalam *water bath* hingga sampel berkurang sekitar 2 mL–3 mL. Setelah 1 jam kemudian sampel didinginkan dan kemudian ditambahkan dengan 50 mL ammonium asetat ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{OO}$) 1 M (dengan kondisi pH diatur menjadi 2 dengan penambahan HNO_3 2 M). Selanjutnya sampel dikocok menggunakan *shaker* selama 16 jam dengan kecepatan 200 rpm dan disentrifugasi dengan kecepatan 4000 rpm selama 15 menit, kemudian filtrat dan residu dipisahkan. Filtrat dianalisis menggunakan AAS untuk menentukan konsentrasi logam pada fraksi 3. Residu yang didapatkan digunakan untuk analisis pada langkah selanjutnya.

(d) Fraksi 4

Residu dari fraksi 3 dikeringkan dengan oven pada suhu 105°C selama 2 jam kemudian ditimbang dan dicatat beratnya. Selanjutnya residu didestruksi menggunakan 10 mL aqua regia yaitu campuran HCl pekat dengan HNO₃ pekat dengan perbandingan 3:1. Setelah ditambahkan aqua regia kemudian didestruksi dengan *water bath* pada temperatur kamar sampai volumenya berkurang 1/3. Selanjutnya filtrat diambil dan dimasukkan ke dalam labu takar 50 mL dan ditambahkan HNO₃ 0,5 M sampai tanda batas. Filtrat yang telah ditandabatkan digunakan untuk menentukan konsentrasi logam pada fraksi 4 menggunakan AAS.

4.4.6. Analisis Konsentrasi Fraksi Logam Berat Cu dan Zn Menggunakan AAS dengan Metode Adisi Standar

Konsentrasi Cu dan Zn dalam setiap fraksi diukur menggunakan instrumentasi AAS dengan menggunakan metode adisi standar. 5 mL sampel ditambah dengan sejumlah larutan standar Cu atau Zn kemudian diencerkan dengan HNO₃ 0,5 M hingga 10 mL. Absorbansi larutan diukur pada panjang gelombang 324,7 nm untuk logam Cu (SNI 6989.6–2009) dan 213,9 nm untuk logam Zn (SNI 6989.7–2009). Dari absorbansi yang didapatkan kemudian dapat dihitung konsentrasi dari masing-masing fraksi logam berat berdasarkan Persamaan 8 berikut:

$$C_x = \frac{bC}{mV_x} \times fp \quad \dots\dots\dots(8)$$

Keterangan:

C_x = Konsentrasi sampel

b = Intercept

C = Konsentrasi standar yang digunakan

V_x = Volume sampel yang ditambahkan

fp = Faktor pengenceran

4.4.7. Uji Korelasi Pearson

Uji korelasi Pearson ini menggunakan program SPSS yaitu SPSS 16.0. Kemudian didapatkan kekuatan hubungan korelasi. Kategori interval kekuatan hubungan korelasi menurut Sarwono (2009), sebagai berikut (Tabel 4.2):

Tabel 4.2. Kategori Interval Kekuatan Hubungan Korelasi

Koefisien	Kekuatan Hubungan
0	Tidak ada korelasi
0,00 – 0,25	Korelasi sangat lemah
0,25 – 0,50	Korelasi cukup
0,50 – 0,75	Korelasi kuat
0,75 – 0,99	Korelasi sangat kuat
1	Korelasi sempurna

4.4.8. Evaluasi Potensi Tanah sebagai Sumber Kontaminan Logam Berat dengan Metode RAC

Potensi tanah sebagai sumber kontaminan logam berat terhadap badan air ditentukan dengan kode penilaian resiko yaitu *Risk Assessment Code* (RAC). Kategori resiko berdasarkan RAC sebagai berikut. Jika $RAC < 1\%$, tanah tidak menimbulkan resiko kontaminasi terhadap lingkungan perairan. Jika $RAC 1-10\%$ beresiko rendah, $RAC 11-30\%$ beresiko sedang, $RAC 31-50\%$ beresiko tinggi sedangkan $RAC > 50\%$, maka tanah akan menimbulkan resiko tinggi dan berbahaya bagi lingkungan perairan.

Penilaian ini ditetapkan berdasarkan konsentrasi fraksi logam yang tertukar atau berikatan dengan karbonat (Fraksi 1 dari metode BCR) dan ditentukan dengan persamaan 9 berikut:

$$RAC = \frac{\text{Fraksi 1}}{\text{Fraksi 1} + \text{Fraksi 2} + \text{Fraksi 3} + \text{Fraksi 4}} \dots\dots\dots(9)$$

BAB V

HASIL DAN PEMBAHASAN

5.1. Karakteristik Sifat Fisika–Kimia Tanah di Sumber Nyolo

Sifat fisika dan kimia tanah akan menentukan mobilitas fraksi logam berat dari tanah ke badan air. Beberapa kondisi lingkungan dapat mengubah laju adsorpsi logam dan mengubah kondisi fisiologis yang mengakibatkan berbahayanya pengaruh logam berat. Karakterisasi sifat fisika dan kimia tanah yang dilakukan dalam penelitian ini meliputi pengukuran tekstur tanah, pH tanah, potensial redoks, kapasitas tukar kation (KTK), dan bahan organik. Pengambilan sampel terdiri dari lima lokasi. Lokasi yang digunakan adalah untuk Lokasi I dan II berada di atas dan hulu dari Sumber Nyolo. Lokasi III, IV, dan V berada di Curah Glogo dan Curah Lang–lang. Dari hasil pengukuran, didapatkan hasil seperti pada Tabel 5.1 berikut:

Tabel 5.1. Karakterisasi Sifat Fisika dan Kimia Tanah Sumber Nyolo

Lokasi	pH	ORP (mV)	Tekstur			Kelas	KTK meq/100g	Bahan Organik (%)
			Pasir (%)	Debu (%)	Liat (%)			
I	7,4	310	34	30	36	Lempung Berliat	29,44	4,19
II	7,3	315	35	13	52	Liat	23,62	4,05
III	6,9	322	28	42	30	Lempung Berliat	30,21	4,55
IV	6,9	325	29	41	30	Lempung Berliat	27,87	3,67
V	6,9	335	20	25	55	Liat	31,97	4,55

pH merupakan parameter yang dapat digunakan untuk memperkirakan mobilitas unsur–unsur kimia dalam tanah. Status sifat kimia tanah untuk pH dikategorikan berdasarkan kriteria penilaian Balai Penelitian Tanah (2009). Berdasarkan hasil analisis (Tabel 5.1) menunjukkan bahwa di setiap lokasi sampling (lokasi I, II, III, IV, dan V) nilai pH tanah berkisar antara 6,9–7,4 dengan status tanah yaitu netral. Nilai pH ini dapat menentukan logam berat dapat dalam bentuk terendapkan atau terlarut di dalam tanah. Tanah yang dalam kondisi asam akan membuat logam berat larut dan mobilitasnya dalam tanah akan semakin bebas sehingga logam berat tersebut bersifat tersedia. Berdasarkan Tabel 5.1, nilai potensial redoks tanah di Sumber Nyolo pada setiap lokasi berkisar antara 310 mV–

335 mV. Pada nilai potensial redoks tersebut, tanah pada lokasi sampling di Sumber Nyolo termasuk dalam kondisi teroksidasi dan dalam keadaan oksik. Besi dan mangan dalam tanah teroksidasi dan pada pH netral akan membentuk besi dan mangan oksida (Fe^{2+} dan Mn^{2+}) sehingga dapat digunakan untuk menyerap logam berat (Bohn *et al.*, 2001).

Tekstur tanah juga dapat mempengaruhi penyerapan logam berat di dalam tanah. Berdasarkan Tabel 5.1, tanah di Sumber Nyolo mempunyai persentase pasir sebesar 20%–35%, debu 13%–42%, dan liat 30%–55%. Persentase tertinggi dari tekstur tanah tersebut adalah liat, sehingga tanah tersebut dapat dikategorikan dalam tanah berliat. Tanah dengan tekstur liat mempunyai luas permukaan spesifik yang luas, sehingga mempunyai kemampuan untuk mengikat logam berat yang tinggi serta mempunyai peningkatan nilai kapasitas tukar kation yang tinggi pula (Notodarmojo, 2005).

Selain itu, berdasarkan klasifikasi Balai Penelitian Tanah (2009), tanah di Sumber Nyolo juga dicirikan oleh tingginya kandungan bahan organik dan kapasitas tukar kation (KTK) tanah. Berdasarkan Tabel 5.1, kandungan bahan organik tanah dari setiap lokasi berkisar antara 3,67%–4,55% dan KTK tanah sebesar 23,62 meq/100 g–31,97 meq/100 g. Senyawa–senyawa yang terkandung dalam bahan organik ini meliputi asam humat dan asam fulvat. Gugus–gugus fungsi terdapat dalam asam humat dan asam fulvat dapat membantu dalam pengikatan bahan pencemar yaitu logam berat. Tingginya bahan organik ini disebabkan oleh tempat terbentuknya di daerah dingin yang memungkinkan dekomposisi bahan organik berjalan lambat. Selain itu, setiap musim tanam tanah mendapatkan tambahan bahan organik karena tanah di Sumber Nyolo juga digunakan untuk pertanian. Tingginya KTK disebabkan oleh tingginya kandungan bahan organik tanah dan kandungan liat.

Nilai pH dapat mempengaruhi muatan elektrostatis dari suatu partikel koloid, dari positif ke negatif ataupun sebaliknya, dan akan mengurangi nilai potensialnya. Nilai pH juga dapat menentukan proses yang terjadi pada logam pencemar, akan terjadi proses presipitasi atau proses disolusi. Partikel tanah dapat bermuatan elektrostatis, baik negatif maupun positif. Adanya muatan tersebut, memungkinkan terjadinya pertukaran ion ataupun terjadinya kondisi yang stabil

bagi liat atau suatu koloid. Nilai pH tanah di Sumber Nyolo menunjukkan jenis liat atau koloid yang terbentuk adalah Fe_2O_3 dan FeOOH (*goethite*) (Weber & DiGiano, 1996). Besi oksida ini banyak ditemukan dalam tanah dan dapat terhidrolisis secara sempurna, sehingga dapat berikatan dengan anion, kation, bahkan dengan molekul yang tidak bermuatan. Besi oksida dapat mengikat kation divalen walaupun pada pH yang lebih rendah dari titik nol muatan atau *point zero charge* (PZC) besi oksida tersebut, mekanismenya berupa pergantian proton pada permukaan oksida dengan kation (pertukaran ion), sedangkan penjerapan anion dapat terjadi melalui mekanisme pertukaran ligan (Violante *et al.*, 2005). Koloid ini mempunyai jenis tersendiri dan mempunyai sifat yang dapat mempengaruhi penyerapan logam berat.

Jenis liat atau koloid yang terdapat pada tanah Sumber Nyolo yaitu mineral liat silikat tipe 2:1 tidak mengembang. Tipe liat 2:1 tidak mengembang tersusun dari dua lempeng Si-tetrahedral yang mengapit satu lempeng Al-oktahedral. Antar unit kristal diikat oleh kation yang tidak dapat dipertukarkan atau kation yang dapat dipertukarkan tetapi muatan liatnya tinggi. Ikatan ini kuat, sehingga air dan kation dari larutan tanah tidak mampu menyusup ke ruang antar unit kristal, atau mineral ini tidak memiliki permukaan dalam (Utomo *et al.*, 2016).

Mineral liat silikat ini mempunyai muatan negatif. Untuk menetralkan muatan negatif ini, maka koloid akan dikelilingi oleh kation. Kation yang mengelilingi koloid ini disebut kation terjerap. Kation ini dapat dipertukarkan dengan kation lain. Oleh karena itu, kation yang terjerap ini disebut dengan kation dapat ditukar. Kation bervalensi tinggi akan dijerap lebih kuat dibandingkan dengan kation bervalensi rendah bila berada pada konsentrasi yang sama (Notodarmojo, 2005). Penentuan karakteristik tanah ini dapat digunakan untuk menentukan perilaku logam berat di dalam tanah, sehingga dapat digunakan sebagai indikator ketersediaan logam berat di badan air.

5.2. Distribusi Fraksi Geokimia Logam Berat Cu dan Zn

Tanah merupakan salah satu elemen terpenting dalam lingkungan. Tanah digunakan sebagai tempat penyimpanan terutama dalam hal ketersediaan logam baik bagi biota maupun tumbuhan serta unsur-unsur yang berbahaya (Cottenie & Verloo, 1984). Kehadiran logam berat di dalam tanah harus diidentifikasi dimana

sumber logam berat itu berasal, yaitu dapat berasal dari sumber alami dan antropogenik. Di tanah, logam berat terdapat dalam berbagai bentuk kimia yang menunjukkan perilaku fisika dan kimia yang berbeda sehubungan dengan interaksi kimiawi, mobilitas, ketersediaan biologis, dan toksisitas potensial.

Logam berat ditemukan dalam mekanisme interaksi yang berbeda di tanah. Memahami fraksi geokimia dari logam berat di tanah dapat memprediksikan konsentrasi ketersediaan logam berat untuk penyerapan oleh mikroorganisme dan potensi resiko tanah sebagai sumber kontaminan logam berat. Distribusi logam berat di dalam tanah dikontrol oleh reaksi logam berat di dalam tanah yaitu: (1) adsorpsi, desorpsi, dan pertukaran ion, (2) pengendapan mineral dan pelarutan, (3) kompleksasi, (4) imobilisasi dan mobilisasi biologis, dan (5) serapan tanaman (Levy *et al.*, 1992).

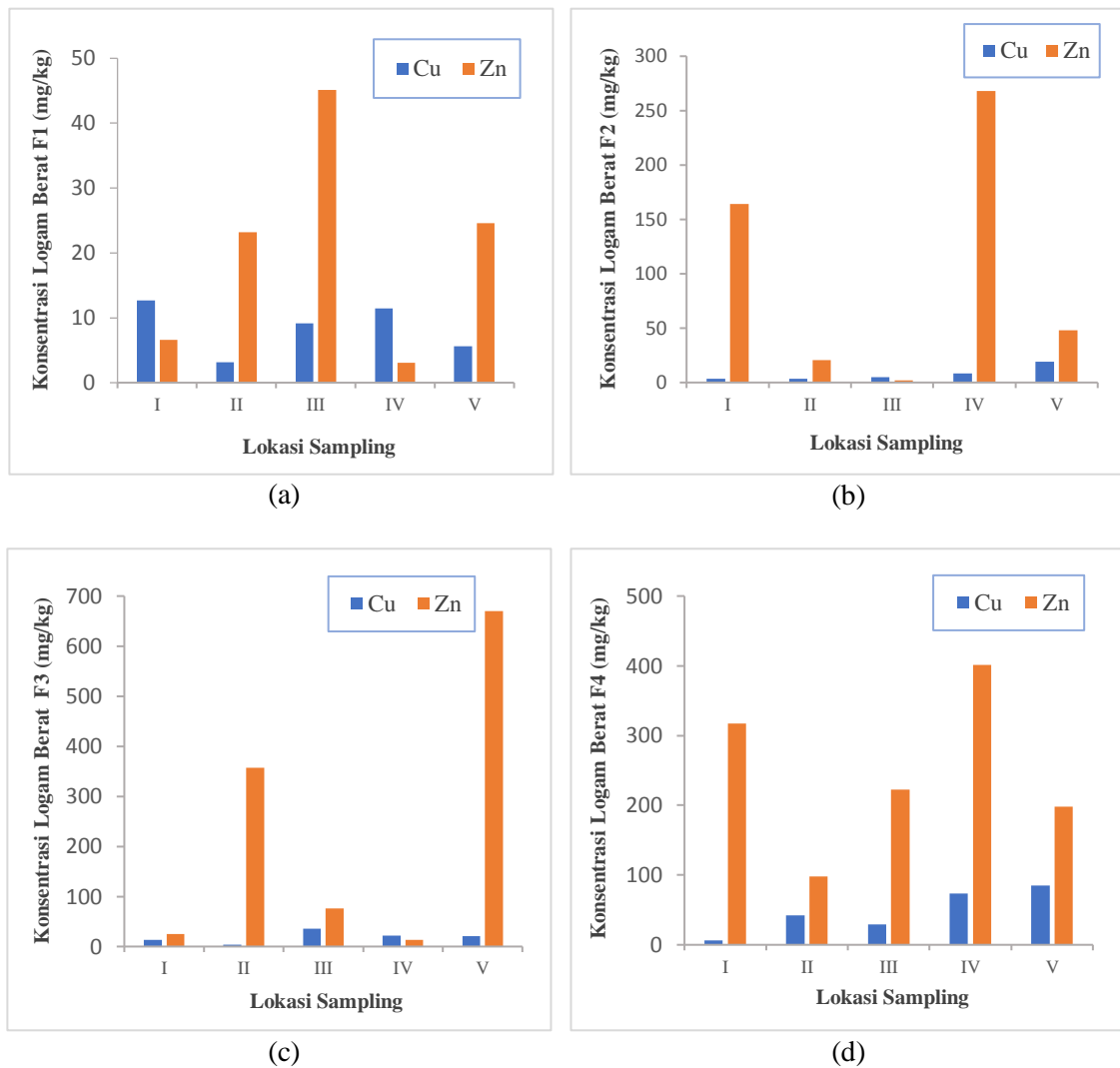
Ketersediaan hayati logam berat ditentukan juga oleh fraksi logam berat dalam tanah. Fraksi-fraksi logam berat tersebut dapat dibagi menjadi empat fraksi geokimia yang meliputi: (1) fraksi *acid-soluble* (fraksi *exchangeable* dan terikat karbonat) (F1), (2) Fraksi *reducible* atau Fe–Mn oksida (F2), (3) Fraksi *oxidisable* atau terikat bahan organik (F3), dan (4) Fraksi residual (F4). Logam berat dalam fraksi *exchangeable*, karbonat, *reducible* (Fe–Mn oksida), dan *oxidisable* (bahan organik) umumnya berasal dari sumber antropogenik. Logam berat pada fraksi residual umumnya berasal dari sumber alami (Cao *et al.* 2004).

Gambar 5.1 menunjukkan konsentrasi logam Cu dan Zn dari masing–masing fraksi geokimia. Dari grafik tersebut dapat dilihat bahwa untuk semua fraksi konsentrasi logam Zn lebih tinggi daripada konsentrasi logam Cu untuk semua lokasi sampling.

Secara lebih rinci fraksi–fraksi tersebut dijelaskan sebagai berikut:

1. Fraksi *exchangeable* dan terikat karbonat (F1)

Gambar 5.1a, menunjukkan konsentrasi untuk logam Cu untuk setiap lokasi berturut–turut yaitu 12,7 mg/kg, 3,19 mg/kg, 9,11 mg/kg, 11,42 mg/kg, dan 5,6 mg/kg. Sedangkan konsentrasi logam Zn untuk masing–masing lokasi yaitu 6,56 mg/kg, 23,17 mg/kg, 45,11 mg/kg, 3,10 mg/kg, dan 24,56 mg/kg. Berdasarkan Gambar 5.1a, konsentrasi logam Zn di lokasi II, III, dan V lebih tinggi dibandingkan konsentrasi logam Cu.



Gambar 5.1. Konsentrasi Logam Berat Cu dan Zn di Tanah Sumber Nyolo sebagai (a)F1, (b)F2, (c)F3, dan (d)F4

2. Fraksi *reducible* atau Fe–Mn oksida (F2)

Gambar 5.1b, menunjukkan konsentrasi logam Cu dan Zn pada fraksi *reducible*. Konsentrasi logam Cu untuk masing–masing lokasi yaitu 3,54 mg/kg, 3,28 mg/kg, 4,69 mg/kg, 8,37 mg/kg dan 19,24 mg/kg, sedangkan untuk konsentrasi logam Zn sebesar 164,16 mg/kg, 20,76 mg/kg, 2,06 mg/kg, 267,94 mg/kg dan 47,79 mg/kg. Berdasarkan grafik tersebut juga menunjukkan bahwa konsentrasi logam Zn yang ada di semua lokasi sampling lebih tinggi daripada konsentrasi logam Cu.

3. Fraksi *oxidisable* atau terikat bahan organik (F3)

Gambar 5.1c, menunjukkan konsentrasi logam Cu dan Zn pada setiap lokasi dari fraksi *oxidisable*. Pada fraksi ini konsentrasi logam Cu pada masing–masing lokasi yaitu 12,9 mg/kg, 4,14 mg/kg, 35,9 mg/kg, 22,25 mg/kg, dan 20,34 mg/kg. Konsentrasi logam Zn pada F3 untuk setiap lokasi adalah 25,33 mg/kg, 356,74 mg/kg, 76,53 mg/kg, 13,71 mg/kg, dan 669,54 mg/kg. Berdasarkan grafik tersebut juga menunjukkan bahwa konsentrasi logam Zn yang ada di semua lokasi sampling lebih tinggi daripada konsentrasi logam Cu.

4. Fraksi *residual* (F4)

Gambar 5.1d, menunjukkan banyaknya kandungan logam Cu dan Zn pada fraksi *residual* di setiap lokasi sampling. Berdasarkan grafik di atas, konsentrasi logam Zn untuk semua lokasi lebih tinggi dibandingkan dengan konsentrasi logam Cu. Konsentrasi logam Cu untuk setiap lokasi yaitu 6,63 mg/kg, 41,97 mg/kg, 28,97 mg/kg, 73,89 mg/kg, dan 84,96 mg/kg, sedangkan untuk logam Zn konsentrasi untuk setiap lokasi yaitu 316,89 mg/kg, 98,31 mg/kg, 222,18 mg/kg, 401,64 mg/kg, dan 197,78 mg/kg. Berdasarkan grafik tersebut juga menunjukkan bahwa konsentrasi logam Zn yang ada di semua lokasi sampling lebih tinggi daripada konsentrasi logam Cu.

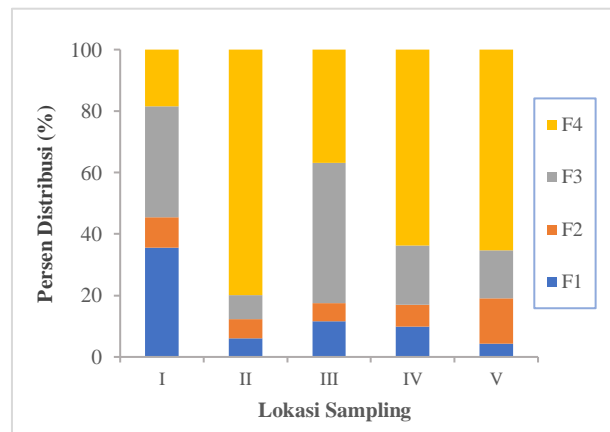
Persen distribusi logam menunjukkan persentase logam di setiap fraksi jika dibandingkan dengan jumlah logam total yang ada pada tanah. Persen distribusi logam ini dapat menentukan seberapa besar potensi logam yang dapat terlepas ke badan air dari jumlah logam yang terdapat dalam tanah. Dengan mengetahui persen distribusi logam pada masing–masing fraksi dapat diketahui logam yang mana yang berpotensi menyebabkan pencemaran serta tingkat toksisitasnya bagi biota. Persen distribusi dari fraksi geokimia logam berat Cu dan Zn dapat dilihat pada Gambar 5.2.

Hasil analisis distribusi dari fraksi geokimia dapat dijelaskan sebagai berikut:

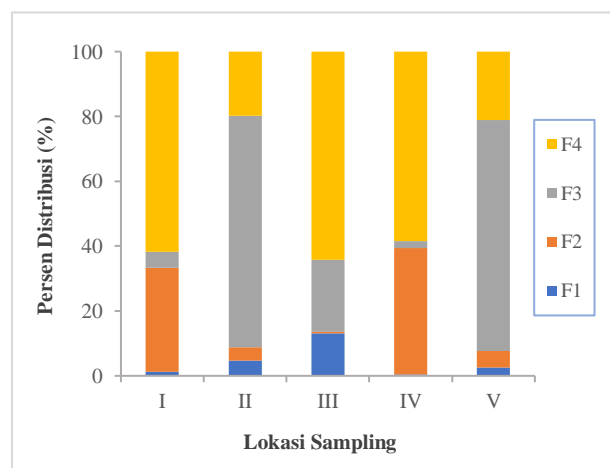
1. Fraksi *exchangeable* dan terikat karbonat (F1)

Sebagian besar logam yang disebabkan oleh aktivitas manusia (antropogenik) ditemukan dalam fraksi *exchangeable* dan karbonat. Fraksi ini termasuk dalam

logam–logam teradsorpsi lemah yang tertahan pada permukaan padatan oleh interaksi elektrostatis yang relatif lemah. Logam–logam ini dapat lepas oleh proses pertukaran ion dan terendapkan dengan karbonat pada berbagai jenis tanah (Filgueiras *et al.*, 2002). Fraksi ini juga merupakan fase yang terikat lemah dan terikat pada perubahan dengan faktor lingkungan seperti pH (Sutherland *et al.*, 2000).



(a)



(b)

Gambar 5.2. Persen Distribusi dari Fraksi Geokimia (a) Logam Cu dan (b) Logam Zn di Tanah Sumber Nyolo

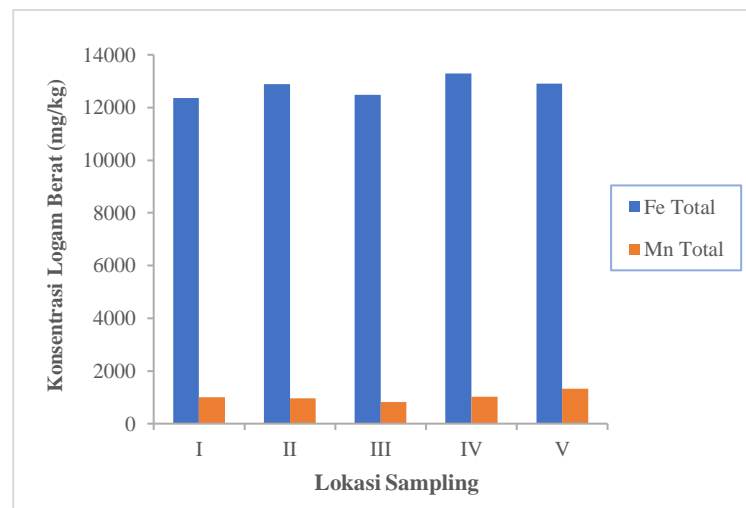
Gambar 5.2 menunjukkan persen distribusi logam Cu dari setiap lokasi berturut–turut yaitu 12,70 mg/kg (36%), 3,19 mg/kg (6%), 9,11 mg/kg (12%), 11,42 mg/kg (10%), dan 5,6 mg/kg (4%). Persen distribusi logam Zn dari setiap lokasi berturut–turut yaitu 6,56 mg/kg (1%), 23,17 mg/kg (5%), 45,11 mg/kg (13%), 3,10

mg/kg (0,5%), dan 24,56 mg/kg (3%). Berdasarkan persen distribusi fraksi geokimia logam berat, hampir semua lokasi sampling untuk persen distribusi logam Cu lebih tinggi dari persen distribusi logam Zn. Persen distribusi rata-rata logam Cu 8,4 mg/kg (13%) sedangkan persen distribusi logam Zn sebesar 20,5 mg/kg (4%). Fraksi *exchangeable* dan terikat karbonat adalah fraksi yang paling mobile dan paling tersedia secara hayati. Hal ini dapat menimbulkan resiko yang lebih tinggi terhadap lingkungan. Pelepasan logam berat dari fraksi ini ke badan air tergantung pada pH larutan tanah. Berdasarkan Gambar 5.2, pelepasan fraksi geokimia logam berat mengikuti urutan Cu > Zn. Ini berarti, logam Cu dalam fraksi yang larut dalam asam dianggap terikat paling lemah, dan oleh karena itu merupakan logam yang paling mobile, sehingga tembaga lebih mudah dilepaskan ke badan air.

2. Fraksi *reducible* atau Fe–Mn oksida (F2)

Besi dan mangan oksida adalah penyerap terbaik dari logam berat dan serapan oleh oksida ini cenderung mengontrol kelarutan tembaga, mangan dan zink di tanah (Zimmerman *et al.*, 2010). Fraksi ini terdiri dari logam yang terikat dengan Fe–Mn oksida yang dapat dilepaskan jika tanah berubah dari keadaan oksik ke keadaan anoksik, yang dapat disebabkan oleh aktivitas mikroorganisme yang ada di dalam tanah (Sarkar *et al.*, 2014). Tanah di Sumber Nyolo mengandung logam Fe dan Mn total dalam konsentrasi yang tinggi. Berdasarkan Gambar 5.3, konsentrasi Fe dari setiap lokasi berturut-turut yaitu 12352,52 mg/kg, 12889,51 mg/kg, 12476,90 mg/kg, 13281,81 mg/kg dan 12906,89 mg/kg, sedangkan konsentrasi logam Mn untuk setiap lokasi berturut-turut yaitu 1002,51 mg/kg, 953,71 mg/kg, 823,84 mg/kg, 1023,91 mg/kg dan 1318,14 mg/kg.

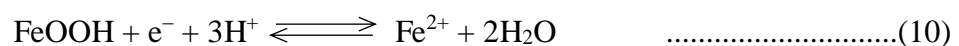
Dari konsentrasi tersebut dapat dilihat bahwa konsentrasi Fe total lebih besar dibandingkan dengan konsentrasi Mn total, sehingga dapat diprediksikan bahwa Fe oksida akan bertindak sebagai penyerap logam Cu dan Zn. Salah satu Fe oksida yang banyak ditemukan di dalam tanah adalah mineral kristalin hematit. Kristalin hematit banyak ditemukan pada daerah beriklim tropis (Violante *et al.*, 2005). Hematit merupakan penyerap anorganik yang penting di dalam tanah dengan luas permukaan sebesar 10–120 m²/g (Violante *et al.*, 2005).



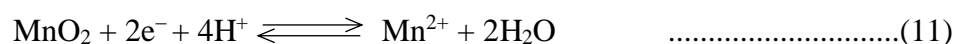
Gambar 5.3. Konsentrasi Logam Fe dan Mn Total di Tanah Sumber Nyolo

Fraksi *reducible* (F2) berkaitan dengan sifat kimia tanah yaitu potensial redoks. Kondisi redoks tanah akan berpengaruh pada stabilitas senyawa-senyawa yang ada untuk membentuk mineral tanah. Kondisi oksidasi-reduksi akan berpengaruh pada mobilitas kation logam. Berdasarkan Tabel 5.1, tanah di Sumber Nyolo termasuk jenis tanah yang berada dalam kondisi teroksidasi dengan potensial reduksi tanah berkisar antara 310 mV sampai 335 mV. Pada nilai potensial redoks tersebut tanah di Sumber Nyolo juga termasuk dalam keadaan oksik. Dalam kondisi teroksidasi dan pada pH netral maka Fe dan Mn di tanah terdapat dalam bentuk Fe^{2+} dan Mn^{2+} (Fe–Mn oksida) sehingga berpotensi sebagai absorber bagi logam Cu dan Zn. Reaksi pembentukan Fe^{2+} dan Mn^{2+} menurut Bohn *et al.* (2001) sebagai berikut:

Pembentukan Fe^{2+}



Pembentukan Mn^{2+}



Gambar 5.2 menunjukkan persen distribusi logam Cu dari setiap lokasi berturut-turut yaitu 3,54 mg/kg (10%), 3,28 mg/kg (6%), 4,69 mg/kg (6%), 8,37 mg/kg (7%), dan 19,24 mg/kg (15%). Persen distribusi logam Zn dari setiap lokasi berturut-turut yaitu 164,16 mg/kg (32%), 20,76 mg/kg (4%), 2,06 mg/kg (1%),

267,94 mg/kg (39%), dan 47,79 mg/kg (5%). Distribusi logam berat dari fraksi *reducible* menunjukkan bahwa persen distribusi logam Zn lebih tinggi daripada logam Cu. Tingginya persen distribusi logam Zn pada fraksi *reducible* dapat dikaitkan dengan afinitas logam Zn terhadap logam yang terkait dengan besi dan mangan oksida atau hidroksida (Wali *et al.*, 2014).

3. Fraksi *oxidisable* atau terikat bahan organik (F3)

Fraksi ini menunjukkan jumlah logam yang terikat dengan bahan organik dan sulfida yang dapat dilepaskan di bawah kondisi asam. Kondisi ini dapat terjadi jika tanah diresuspensi (oleh pengerukan, banjir, dan lain-lain) serta tanah berinteraksi langsung dengan air yang kaya akan oksigen (Sarkar *et al.*, 2014). Pada fraksi organik yang dilepaskan dalam kondisi oksidasi tidak dianggap sangat mobile atau tersedia karena terkait dengan zat humat yang mempunyai berat molekul tinggi dan stabil sehingga dapat melepaskan sejumlah kecil logam secara lambat (Filguieras *et al.*, 2002). Dalam fase organik, polutan logam terikat ke fraksi ini dan diasumsikan berada di tanah untuk waktu yang lebih lama tetapi dapat diimobilisasikan oleh proses dekomposisi (Sutherland *et al.*, 2000).

Gambar 5.2 menunjukkan persen distribusi logam Cu dari setiap lokasi berturut-turut yaitu 12,9 mg/kg (36%), 4,14 mg/kg (8%), 35,90 mg/kg (46%), 22,25 mg/kg (19%), dan 20,34 mg/kg (16%). Persen distribusi logam Zn dari setiap lokasi berturut-turut yaitu 25,33 mg/kg (5%), 356,74 mg/kg (71%), 76,53 mg/kg (22%), 13,71 mg/kg (2%), dan 669,54 mg/kg (71%). Distribusi logam berat dalam fraksi *oxidisable* atau terikat bahan organik menunjukkan bahwa konsentrasi logam Zn lebih tinggi dari logam Cu (Gambar 5.2).

Logam berat pada F3 sangat dipengaruhi oleh bahan organik dan ukuran partikel tanah. Konsentrasi bahan organik di tanah Sumber Nyolo adalah berkisar antara 3,67%–4,55% dengan rata-rata persentase liat, pasir dan debu masing-masing 41%, 29% dan 30% (Tabel 5.1). Tingginya konsentrasi bahan organik dan persentase liat menyebabkan tingginya nilai kapasitas tukar kation (28,62 meq/100 g). Pada lokasi II dan V, distribusi logam Zn lebih tinggi dibandingkan dengan lokasi lainnya. Hal ini dimungkinkan karena pada lokasi II dan V mempunyai efek

kapasitas tukar kation (KTK) yang lebih tinggi dan kandungan bahan organik yang tinggi dibandingkan dengan lokasi I, III, dan IV.

Di lingkungan tanah keberadaan logam–logam dipengaruhi oleh bahan organik khususnya senyawa humat. Senyawa ini mempunyai berat molekul yang tinggi sebagai hasil peruraian bahan organik dan tanaman. Senyawa humat terdiri atas kerangka karbon dengan karakter aromatis yang tinggi dan memiliki gugus–gugus fungsional yang sebagian besar mengandung atom oksigen (Manahan, 2000). Keberadaan unsur hara mikro seperti Cu dan Zn di dalam tanah tidak selalu berada dalam bentuk tunggal, melainkan dalam bentuk gabungan dengan ion–ion logam lainnya. Dengan demikian, interaksi yang terjadi antara asam humat dengan unsur–unsur tersebut terjadi melalui kompetisi dan juga dipengaruhi oleh kondisi pH lingkungan. Pengikatan ion logam oleh asam humat dan asam fulvat dapat terjadi pengkhelatan antara gugus karboksil ($-\text{COOH}$) dan hidroksil ($-\text{OH}$) (Manahan, 2000). Gugus hidroksil dan karboksilat merupakan sisi adsorpsi yang paling aktif, sehingga efisiensi adsorpsi logam berat pada bahan organik sangat dipengaruhi oleh perubahan pH.

Secara umum, kapasitas adsorpsi ion–ion logam oleh asam humat mengikuti urutan: ion logam $\text{Cu}^{2+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Zn}^{2+} < \text{Mn}^{2+}$ (Buhani & Suharso, 2006). Proses adsorpsi tersebut dapat diterangkan melalui konsep HSAB (*Hard and Soft Acids and Bases*) yang dikemukakan oleh Pearson (Jin *et al.*, 1996) bahwa ion logam Cu^{2+} , Fe^{2+} , dan Zn^{2+} merupakan kelompok asam madya (*borderline*), sedangkan ion Mn^{2+} merupakan asam keras. Gugus–gugus fungsional pada asam humat mempunyai kemampuan yang berbeda–beda dalam fungsinya sebagai ligan pada pembentukan kompleks. Beberapa gugus fungsi yang terkandung di dalam asam humat adalah $-\text{COOH}$ (karboksil), $-\text{OH}$ (hidroksil) dan $-\text{C}=\text{O}$ (karbonil) yang menyebabkan senyawa humat mempunyai kemampuan membentuk kompleks dengan ion logam. Dengan demikian, maka interaksi antara ion logam meningkat dengan kenaikan sifat keasamannya. Pada logam Cu dapat terikat pada berbagai bentuk bahan organik, termasuk reruntuhan dan pelapisan pada partikel mineral, dan hanya akan dilepaskan dalam bentuk terlarut di bawah kondisi oksidasi kuat (Zimmerman *et al.*, 2010).

4. Fraksi residual (F4)

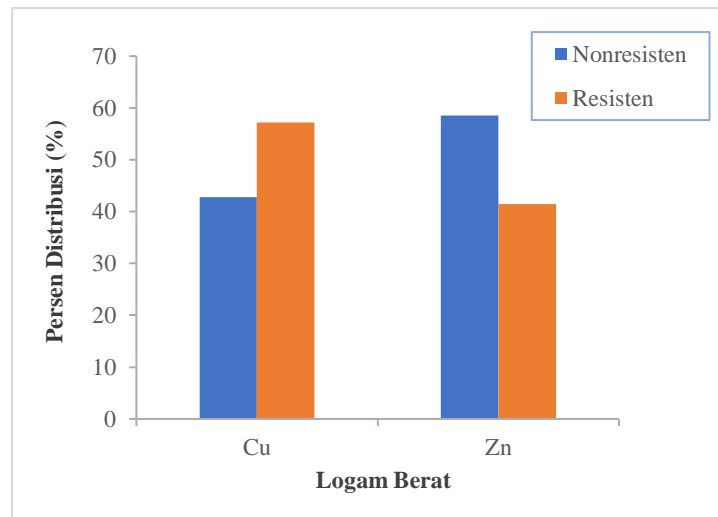
Fraksi residual merupakan fraksi yang paling stabil dan paling tidak tersedia dari semua fraksi di dalam tanah. Dalam fraksi ini, logam terikat kuat dalam kisi kristal silikat dan mineral oksida (El-Brady & El-Kammar, 2017). Logam berat yang berhubungan dengan fraksi residual tidak mungkin dilepaskan di bawah kondisi lingkungan yang normal. Fraksi residual juga disebut fraksi nonlabil (resisten).

Berdasarkan Gambar 5.2, menunjukkan persen distribusi logam Cu dari setiap lokasi berturut-turut yaitu 6,63 mg/kg (19%), 41,97 mg/kg (80%), 28,97 mg/kg (37%), 73,89 mg/kg (64%), dan 84,96 mg/kg (65%). Persen distribusi logam Zn dari setiap lokasi berturut-turut yaitu 316,89 mg/kg (62%), 98,31 mg/kg (20%), 222,18 mg/kg (64%), 401,64 mg/kg (59%), dan 197,78 mg/kg (21%). Persen distribusi untuk fraksi residual menunjukkan distribusi logam Cu lebih tinggi daripada logam Zn di semua lokasi kecuali lokasi I dan III. Konsentrasi rata-rata logam Cu dan Zn pada fraksi residual masing-masing yaitu 47,28 mg/kg (53 %) dan 247,4 mg/kg (45%). Fraksi residual berfungsi sebagai alat yang berguna dalam penilaian resiko jangka panjang dari logam berat atau logam yang beracun yang memasuki biosfer (Okoro *et al.*, 2012). Logam yang berhubungan dengan fraksi residual cenderung dimasukkan dalam mineral alumino-silikat (Wali *et al.*, 2014). Mineral dalam fraksi residu sangat terikat dengan logam dan tidak mewakili resiko lingkungan.

Total konsentrasi logam berat dari F1, F2 dan F3 menunjukkan logam berat yang berasal dari sumber antropogenik (fraksi labil atau nonresisten) sementara F4 adalah logam berat yang secara alamiah tersedia dalam tanah (fraksi nonlabil atau resisten). Berdasarkan Gambar 5.2, logam Cu muncul dalam fraksi *exchangable* dan terikat karbonat (13%), fraksi *reducible* (9%), fraksi *oxidisable* (25%), dan fraksi residual (53%). Sementara untuk logam Zn muncul dalam fraksi *exchangable* dan terikat karbonat (4%), fraksi *reducible* (16%), fraksi *oxidisable* (34%), dan fraksi *residual* (45%).

Dari grafik tersebut, konsentrasi logam dalam fraksi nonresisten yang dominan adalah fraksi *oxidisable* atau terikat bahan organik (F3). Ini dapat dilihat

pada Tabel 5.1, dimana konsentrasi bahan organik dari setiap lokasi mempunyai konsentrasi yang tinggi. Dari Gambar 5.2 juga dapat dilihat bahwa fraksi *oxidisable* dari logam Zn lebih tinggi daripada logam Cu. Hal ini juga dipertegas dengan lebih besarnya distribusi fraksi nonresisten logam Zn daripada logam Cu yang ditunjukkan pada Gambar 5.4.



Gambar 5.4. Perbandingan Konsentrasi Fraksi Resisten dan Non-resisten di Tanah Sumber Nyolo

Gambar 5.4 menunjukkan logam Cu di tanah dominan sebagai fraksi resisten (57%) sedangkan logam Zn dominan sebagai fraksi nonresisten (59%). Tingginya konsentrasi fraksi nonresisten untuk logam Zn dimungkinkan karena banyaknya penggunaan pupuk fosfat dengan berbagai variasi senyawa zink, sehingga logam Zn lebih banyak ditemukan di dalam tanah sampling. Sedangkan persentase yang besar dari fraksi resisten untuk logam Cu yang ditemukan dalam penelitian ini menunjukkan bahwa masukan polutan menggunakan Cu yang berasal dari aktivitas manusia (sumber antropogenik) lebih rendah daripada yang berasal dari sumber alami. Hasil ini sama dengan yang dilaporkan Castillo–Carrion *et al.* (2007) di tanah yang terkontaminasi. Hubungan Cu dengan fraksi residual pada lapisan tanah menunjukkan bahwa Cu dikaitkan dengan fase mineralogi resisten di permukaan tanah dan oleh karena itu lebih labil dan tersedia secara hayati dalam larutan tanah (Wali *et al.*, 2014).

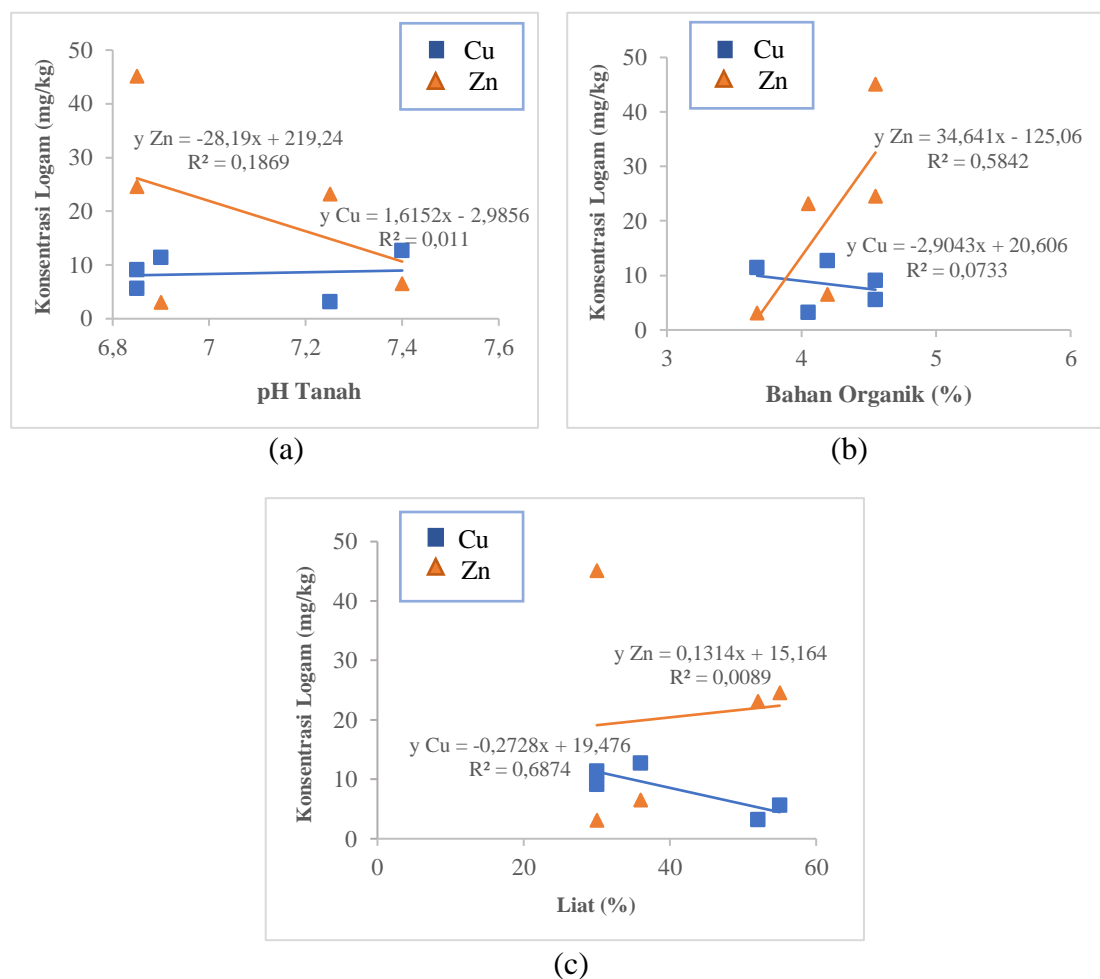
5.3. Uji Korelasi Pearson

5.3.1. Korelasi Sifat Fisika–Kimia Tanah di Sumber Nyolo terhadap Ketersediaan Logam Cu dan Zn di Badan Air

Kehadiran logam berat di tanah Sumber Nyolo sangat dipengaruhi oleh kondisi lingkungan. Kehadiran sifat fisika dan kimia tanah memainkan peran penting dalam keberadaan logam berat di tanah Sumber Nyolo. Korelasi antara sifat fisika dan kimia tanah dengan konsentrasi logam Cu dan Zn dalam fraksi geokimia dapat ditentukan dengan metode analisa statistik, dalam hal ini penentuan dibuat dengan menggunakan analisis korelasi Pearson. Korelasi Pearson merupakan pengukuran parameter dan akan menghasilkan koefisien korelasi yang berfungsi untuk mengukur kekuatan hubungan linear antara dua variabel. Koefisien korelasi Pearson antara konsentrasi logam berat dengan sifat fisika–kimia tanah disajikan pada Tabel 5.2. Hasil uji korelasi Pearson menunjukkan bahwa tidak semua parameter memiliki korelasi yang signifikan dengan parameter lainnya, tetapi harus diingat bahwa nilai koefisien korelasi yang kecil (tidak signifikan) bukan berarti bahwa kedua variabel tidak saling berhubungan.

Pada Tabel 5.1, semua sampel tanah diindikasikan mempunyai pH yang netral, dengan rata–rata pH dari semua lokasi adalah 7,1. Pada pH ini, logam berat dapat dalam bentuk endapan daripada dalam bentuk terlarut. Nilai pH mempengaruhi mobilitas logam pada F1. Banyaknya logam Cu dan Zn dalam bentuk terendapkan akan membuat bioavailabilitas atau ketersediaan secara hayati logam berat relatif rendah. Seperti yang ditunjukkan pada Tabel 5.2, Cu F1 mempunyai korelasi positif dengan koefisien korelasinya yang kecil pada pH tanah, sedangkan logam Zn F1 berkorelasi negatif dengan pH tanah (Gambar 5.5a). Tinggi dan rendahnya nilai pH tanah sangat mempengaruhi mobilitas F1 logam Cu dan Zn di dalam tanah. Logam pada fraksi *exchangeable* dan terikat karbonat biasanya mewakili sebagian kecil dari total kandungan logam dalam tanah. Akumulasi yang terjadi pada tanah anoksik selama aerasi akan mempengaruhi kandungan karbonat di dalam tanah, karena karbonat larut ketika tanah diasamkan (Filgueiras *et al.*, 2002). pH tanah juga akan mempengaruhi pengikatan logam dengan bahan organik. Mobilitas logam kation akan meningkat

dengan meningkatnya nilai pH karena pembentukan logam kompleks dengan bahan organik terlarut (McLean & Bledsoe, 1992). Pada Tabel 5.2 dan Gambar 5.5b, logam Cu F1 berkorelasi negatif dengan bahan organik tanah, sedangkan logam Zn F1 berkorelasi positif dengan bahan organik tanah. Pada pH rendah, H^+ dalam tanah bersaing dengan Cu untuk membentuk kompleks dengan bahan organik. Dengan meningkatnya pH, lebih banyak Cu membentuk kompleks dengan bahan organik dan oleh sebab itu kurang teradsorpsi oleh liat (Gambar 5.5c). Logam Cu pada pH dibawah 5 dan logam Zn pada pH di bawah 7 akan menjadi bentuk terlarut di tanah (Handayanto *et al.*, 2017), sehingga pada pH rendah atau dalam kondisi asam, logam Cu dan Zn akan mudah lepas ke badan air.



Gambar 5.5. Korelasi (a) pH Tanah, (b) Bahan Organik Tanah, dan (c) Liat dengan Logam Fraksi *Exchangeable* dan Terikat Karbonat (F1)

Tabel 5.2. Koefisien Korelasi (r) antara Logam Berat di Tanah dengan Sifat Fisika-Kimia Tanah dan Air

Parameter	pH Tanah	ORP Tanah	KTK	Pasir	Debu	Liat	Bahan Organik	Fe Total	Mn Total	pH Air	ORP Air	EC Air	TDS	C.Organik Air	Cu Air	Zn Air	Cu F1	Cu F2	Cu F3	Zn F1	Zn F2	Zn F3
pH Tanah																						
ORP Tanah	-0,872																					
KTK	-0,488	0,545																				
Pasir	0,805	-0,949*	-0,763																			
Debu	-0,521	0,191	0,520	-0,241																		
Liat	0,121	0,279	-0,14	-0,255	-0,877																	
Bahan Organik	-0,247	0,278	0,612	-0,503	-0,047	0,295																
Fe Total	-0,438	0,535	-0,283	-0,261	-0,034	0,163	-0,616															
Mn Total	-0,216	0,661	0,436	-0,686	-0,307	0,645	0,163	0,368														
pH Air	-0,435	-0,014	-0,115	0,139	0,759	-0,825	-0,378	0,231	-0,662													
ORP Air	0,516	-0,102	0,012	-0,022	-0,816	0,824	0,393	-0,309	0,539	-0,987**												
EC Air	-0,611	0,494	0,503	-0,457	0,831	-0,602	-0,297	0,426	0,159	0,565	-0,690											
TDS	-0,726	0,522	0,316	-0,540	0,209	0,059	0,673	-0,089	-0,123	0,251	-0,228	-0,014										
C.Organik Air	-0,748	0,911*	0,210	0,748	0,046	0,324	-0,104	0,831	0,653	0,036	-0,150	0,485	0,277									
Cu Air	0,739	-0,924*	-0,211	0,729	0,130	-0,521	-0,144	-0,689	-0,661	0,120	-0,032	-0,242	-0,463	-0,950*								
Zn Air	0,364	-0,163	-0,616	0,376	-0,36	0,172	-0,879*	0,667	0,217	-0,081	0,052	0,051	-0,755	0,236	-0,061							
Cu F1	0,105	-0,271	0,379	0,155	0,755	-0,829	-0,271	-0,248	-0,240	0,41	-0,461	0,638	-0,422	-0,336	0,568	-0,32						
Cu F2	-0,601	0,908*	0,615	-0,927*	-0,035	0,494	0,336	0,401	0,903*	-0,393	0,263	0,345	-0,264	0,81	-0,838	-0,69	-0,257					
Cu F3	-0,761	0,446	0,659	-0,528	0,854	-0,589	0,398	-0,134	-0,212	0,611	-0,652	0,618	0,671	0,173	-0,148	-0,714	0,370	0,183				
Zn F1	-0,432	0,216	0,193	-0,286	0,047	0,095	0,764	-0,377	-0,297	0,126	-0,055	-0,311	0,933*	-0,055	-0,189	-0,829	-0,451	0,017	0,518			
Zn F2	0,099	-0,075	-0,005	0,153	0,42	-0,494	-0,78	0,424	0,103	0,305	-0,395	0,687	-0,72	0,137	0,173	0,636	0,710	-0,037	-0,074	-0,878		
Zn F3	-0,243	0,605	0,164	-0,6	-0,628	0,923*	0,471	0,225	0,755	-0,704	0,665	-0,345	0,326	0,555	-0,75	-0,048	-0,785	0,748	-0,250	0,261	-0,527	

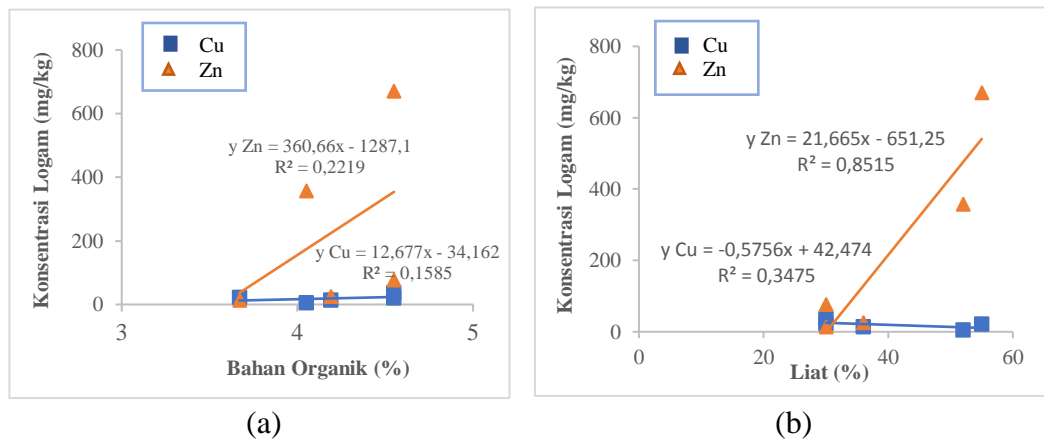
*Signifikan level 0,05 (95%)

**Signifikan level 0,01 (99%)

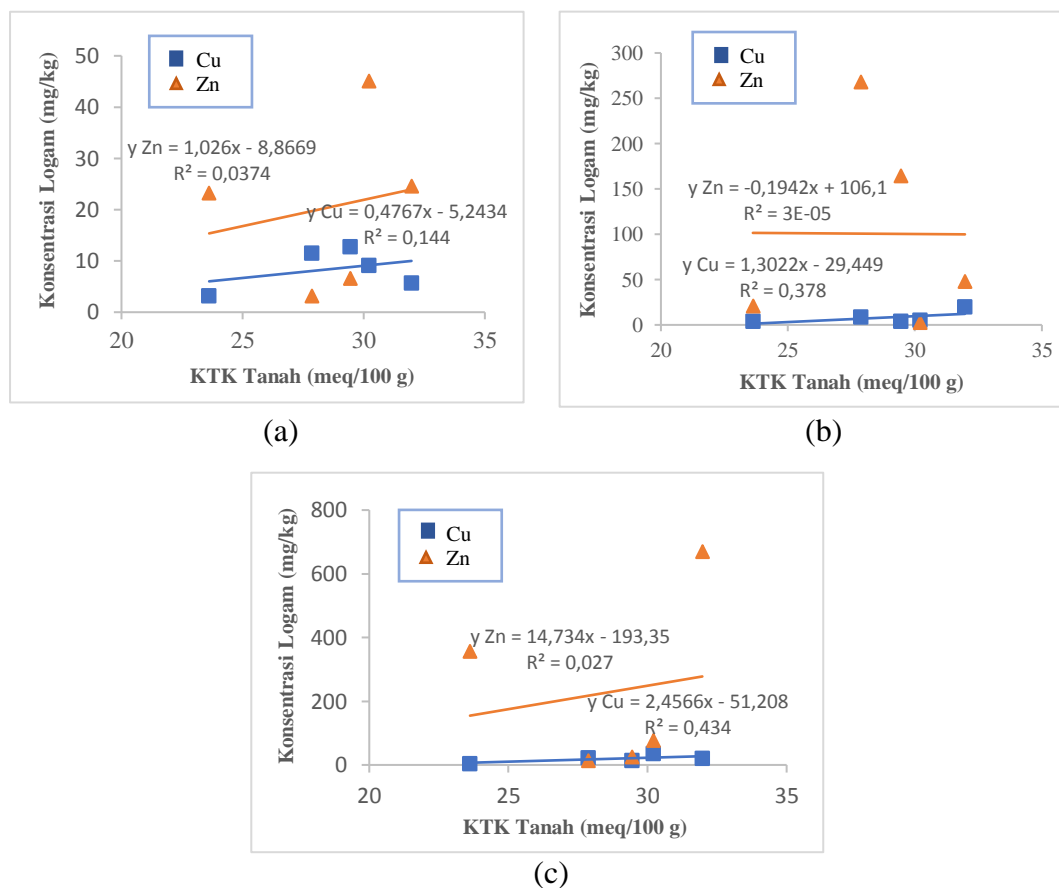
Berdasarkan Tabel 5.2, logam Cu F2 mempunyai korelasi positif yang signifikan dengan potensial redoks (ORP). Ini berarti semakin tinggi potensial redoks tanah maka akan meningkatkan konsentrasi logam Cu. Pada Zn F2 mempunyai korelasi negatif dengan potensial redoks (ORP). Pada F2, tinggi rendahnya potensial redoks tanah akan mempengaruhi kelarutan Fe–Mn oksida yang juga akan mempengaruhi pengikatan logam berat di dalam tanah. Ketika potensial redoks tanah meningkat, logam terikat pada bahan organik dapat terdegradasi yang mengarah ke pelepasan logam terlarut (Feng *et al.*, 2009).

Kandungan bahan organik berkaitan erat dengan ukuran partikel tanah. Tanah mempunyai persentase ukuran partikel yang berbeda dan akan mempunyai kandungan bahan organik yang berbeda pula. Umumnya tanah dengan ukuran partikel yang lebih halus akan diikuti oleh peningkatan jumlah bahan organik. Bahan organik berhubungan dengan fraksi 3 logam berat yaitu fraksi *oxidisable*. Pada Tabel 5.2 menunjukkan adanya korelasi positif yang signifikan antara liat dengan logam Zn F3. Ukuran partikel tanah mempengaruhi kemampuan tanah untuk mengikat dan bertukar kation, semakin halus ukuran partikel tanah sehingga lebih tinggi kandungan bahan organik tanah. Berdasarkan korelasi Pearson di atas juga menunjukkan bahwa logam Cu dan Zn mempunyai korelasi yang positif dengan bahan organik tetapi koefisien korelasinya kecil (Gambar 5.6). Dari grafik tersebut menjelaskan, jika konsentrasi logam Cu dan Zn meningkat maka kandungan KTK tanah juga meningkat. Bahan organik di dalam tanah lebih berkorelasi dengan logam Zn daripada Cu. Ini karena logam Zn lebih disukai untuk membentuk kompleks dengan ligan pengikat yang ada dalam fase organik tanah (F3). Logam Zn akan membentuk kompleks dengan ligan anorganik dan organik serta pembentukan kompleks ini akan mempengaruhi adsorpsi reaksi dengan permukaan tanah (McLean & Bledsoe, 1992). Konsentrasi Zn yang terkait dengan fraksi bahan organik relatif tinggi yaitu berkisar anatar 2%-71% dari total Zn di dalam tanah.

Selanjutnya fraksi geokimia logam Cu dan Zn mempunyai korelasi positif dengan kapasitas tukar kation (KTK) tetapi koefisien korelasinya kecil (Gambar 5.7). Tabel 5.2 menunjukkan KTK lebih berkorelasi dengan logam Cu daripada logam Zn.



Gambar 5.6. Korelasi (a) Bahan Organik Tanah dan (b) Tekstur Liat dengan Logam Fraksi (F3)



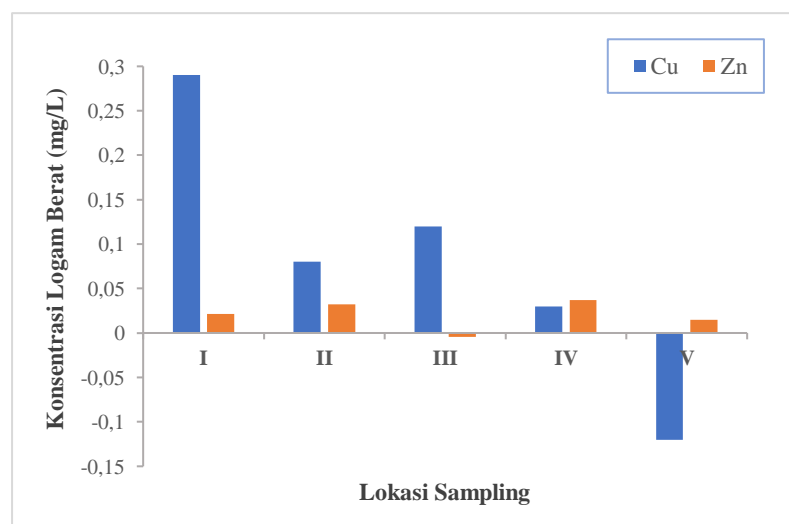
Gambar 5.7. Korelasi antara Kapasitas Tukar Kation (KTK) dengan (a) Logam F1, (b) Logam F2, dan (c) Logam F3

KTK tanah lebih berkorelasi dengan logam Cu ini karena kemungkinan serapan ion Cu lebih besar daripada ion Zn. Kapasitas penyerapan maksimum untuk logam mengikuti $Cu^{2+} > Zn^{2+}$. Kapasitas yang lebih tinggi untuk menyerap Cu^{2+} daripada

Zn^{2+} adalah efek struktur elektron dari Cu^{2+} , karena Cu^{2+} mempunyai satu elektron yang tidak terlindungi pada orbital 3d dan mempunyai polarisasi yang lebih aktif dan afinitas yang lebih tinggi sebagian anion. Penyerapan ini juga tergantung pada jari-jari ion, muatan ion, struktur elektron dan hidrasi logam terikat (Kyziol, 2002). Tingginya nilai KTK pada tanah akan meningkatkan konsentrasi logam Cu, sehingga logam Cu akan mudah lepas ke badan air. KTK tanah juga dipengaruhi oleh pH tanah. Pengaruh pH pada KTK adalah lebih jelas untuk bahan organik tanah daripada untuk lapisan silikat, karena semua KTK pada bahan organik tergantung pada pH.

5.3.2. Korelasi Sifat Fisika–Kimia Air di Sumber Nyolo terhadap Ketersediaan Logam Cu dan Zn di Badan Air

Konsentrasi logam Cu dan Zn dapat ditentukan dengan pengukuran menggunakan AAS. Hasil analisis konsentrasi logam Cu dan Zn di badan air dapat dilihat pada Gambar 5.8. Berdasarkan hasil analisis konsentrasi logam Cu dan Zn konsentrasi logam Cu di setiap lokasi berturut–turut adalah 0,29 mg/L, 0,08 mg/L, 0,12 mg/L, 0,03 mg/L, dan -0,12 mg/L, sedangkan konsentrasi logam Zn di setiap lokasi berturut–turut adalah 0,021 mg/L, 0,032 mg/L, -0,004 mg/L, 0,037 mg/L, dan 0,015 mg/L. Hasil analisis menunjukkan hampir di semua lokasi konsentrasi logam Cu lebih tinggi dibandingkan dengan konsentrasi logam Zn kecuali pada lokasi V.



Gambar 5.8. Konsentrasi Logam Berat di Badan Air

Berdasarkan PP No. 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air, air di Sumber Nyolo termasuk ke dalam mutu air kelas IV. Kandungan logam Cu dan Zn di badan air yang terdapat dalam setiap lokasi jika dibandingkan dengan PP No. 82 tahun 2001 masih dalam rentang yang diperbolehkan untuk digunakan sesuai dengan mutu kelas tersebut. Tinggi dan rendahnya konsentrasi logam Cu dan Zn di badan air dapat dipengaruhi oleh faktor fisika–kimia air serta faktor lingkungan lainnya.

5.3.2.1. Analisis Sifat Fisika–Kimia Air

Faktor fisika dan kimia sistem perairan akan mempengaruhi konsentrasi logam berat terlarut di sistem perairan tersebut. Konsentrasi logam berat yang terlarut dalam air sangat tergantung pada keadaan perairan tersebut dimana semakin banyak aktivitas manusia baik di darat maupun perairan akan mempengaruhi konsentrasi logam berat dalam perairan. Sifat fisika dan kimia air yang dianalisis pada penelitian ini meliputi: suhu air, pH air, total padatan terlarut (TDS), potensial redoks air (ORP), daya hantar listrik (EC). Hasil analisis sifat fisika dan kimia air dapat dilihat pada Tabel 5.3.

Tabel 5.3. Sifat Fisika dan Kimia Air di Sumber Nyolo

Lokasi	pH	Suhu (°C)	TDS (mg/L)	ORP (mV)	EC (mikromhos/cm)	C. Organik (mg/L)
I	6,7	23,17	104	307	221	15,00
II	6,8	23,27	109	306	212	22,64
III	7,4	24,75	116	278	224	21,12
IV	7,5	24,35	107	271	234	30,48
V	6,5	24,20	112	312	224	32,70

1. Suhu Air

Berdasarkan Tabel 5.3, perairan Sumber Nyolo mempunyai suhu antara 23,17°C–24,75°C, kondisi suhu tersebut masih sesuai dengan kriteria mutu air menurut Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 yaitu pada deviasi 3, suhu tersebut berdasarkan dari suhu alamiahnya. Suhu merupakan salah satu faktor

fisika yang sangat penting dalam lingkungan perairan. Perubahan suhu perairan akan mempengaruhi proses fisika–kimia dan bagi biota di perairan. Adanya peningkatan suhu dapat menyebabkan peningkatan kecepatan metabolisme dan respirasi biota air dan selanjutnya akan meningkatkan konsumsi oksigen. Peningkatan suhu menyebabkan penurunan kelarutan gas dalam air yaitu gas O_2 , CO_2 , N_2 , dan CH_4 . Kenaikan suhu pada perairan juga akan meningkatkan toksisitas logam berat di perairan.

2. Daya Hantar Listrik (DHL/EC)

Pada pengukuran daya hantar listrik (DHL/EC) bertujuan untuk mengukur kemampuan ion–ion dalam air untuk menghantarkan listrik serta untuk memprediksikan kandungan mineral dalam air. Pengukuran dilakukan berdasarkan kemampuan kation dan anion untuk menghantarkan arus listrik yang dialirkan dalam sampel air dapat dijadikan indikator, dimana semakin besar nilai daya hantar listrik yang ditunjukkan pada konduktivimeter/EC meter berarti semakin besar kemampuan kation dan anion yang terdapat dalam sampel air untuk menghantarkan arus listrik. Hal ini mengindikasikan bahwa semakin banyak mineral yang terkandung dalam air. Berdasarkan Tabel 5.3, nilai DHL pada air Sumber Nyolo berkisar antara 212 mikromhos/cm–234 mikromhos/cm. Dari hasil uji korelasi Pearson, logam Cu dan Zn mempunyai korelasi yang sangat kecil dengan DHL. Nilai korelasi yang kecil menunjukkan bahwa keterikatan konsentrasi logam berat Cu dan Zn yang ada di air dengan DHL sangat lemah.

3. pH Air

Nilai pH mempunyai hubungan yang erat dengan sifat kelarutan logam berat. Pada pH alami, logam berat sulit terurai dalam bentuk partikel atau padatan tersuspensi. Secara umum pada pH rendah toksisitas logam berat akan meningkat, sedangkan pada pH tinggi logam berat akan mengalami pengendapan. Kenaikan pH air akan menurunkan kelarutan logam berat dalam air, karena kenaikan pH mengubah kestabilan dari bentuk karbonat menjadi hidroksida yang membentuk ikatan dengan partikel pada badan air sehingga akan mengendap membentuk lumpur. Berdasarkan Tabel 5.3, pH pada perairan Sumber Nyolo adalah lokasi I 6,7, lokasi II 6,8, lokasi III 7,4, lokasi IV 7,5, dan lokasi V 6,5. Nilai pH di perairan

tersebut masih tergolong baik menurut kriteria berdasarkan Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 yaitu dengan rentang pH 6–9.

4. Potensial Redoks Air

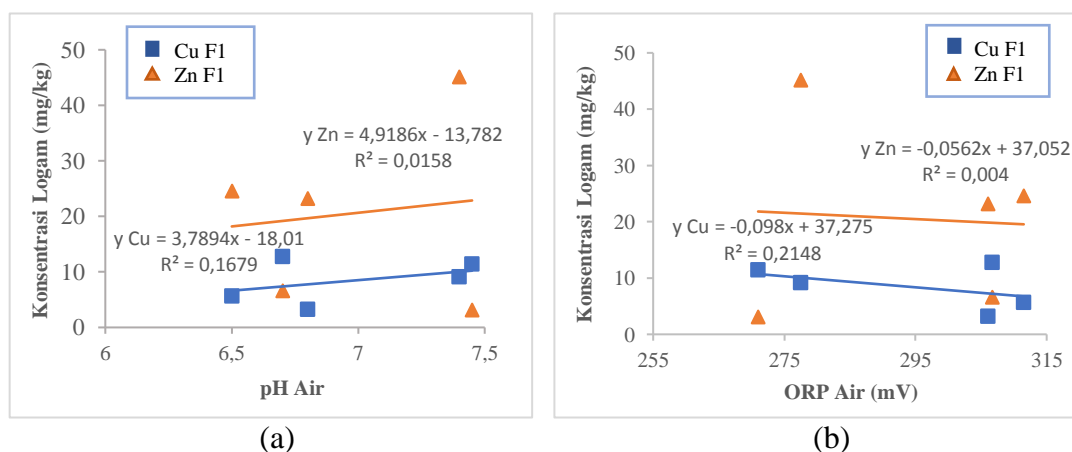
Berdasarkan Tabel 5.3, setiap lokasi sampling di Sumber Nyolo mempunyai nilai potensial redoks air berturut–turut yaitu: 307 mV, 306 mV, 278 mV, 271 mV, dan 312 mV. Berdasarkan nilai tersebut, perairan di Sumber Nyolo termasuk dalam keadaan teroksidasi. Potensial redoks air sangat sedikit dipengaruhi oleh suhu, namun sangat dipengaruhi oleh kadar oksigen.

5.3.2.2. Korelasi Sifat Kimia Air terhadap Fraksi Geokimia Logam Cu dan Zn di Tanah

Korelasi antara sifat kimia air yaitu pH dan potensial redoks air dengan fraksi geokimia logam berat di tanah dapat ditentukan menggunakan korelasi Pearson. Hasil uji korelasi Pearson dapat dilihat pada Tabel 5.2.

1. Fraksi *Exchangeable* dan Terikat Karbonat (F1)

Logam fraksi *exchangeable* dan terikat karbonat (F1) mempunyai korelasi dengan sifat kimia air yaitu pH dan potensial redoks air. Berdasarkan uji korelasi Pearson, logam Cu F1 dan Zn F1 mempunyai korelasi positif terhadap pH air dan berkorelasi negatif terhadap potensial redoks air. Hubungan antara logam Cu F1 dan Zn F1 terhadap pH air dan potensial redoks dapat dilihat pada Gambar 5.9.

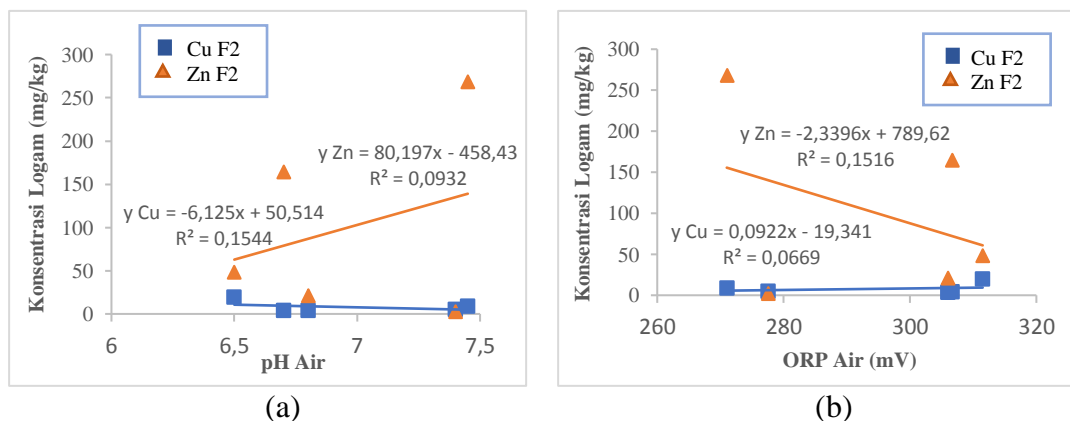


Gambar 5.9. Korelasi antara Logam F1 dengan (a) pH Air dan (b) Potensial Redoks Air

Berdasarkan Gambar 5.9a, logam Cu F1 dan Zn F1 mempunyai korelasi positif dengan pH air. Ini berarti jika konsentrasi logam Cu F1 dan Zn F1 meningkat maka nilai pH di air juga meningkat. Nilai pH akan mempengaruhi mobilitas logam berat yang ada di tanah maupun air. Nilai pH air di Sumber Nyolo termasuk dalam pH netral dengan spesies logam Cu dan Zn di dalam badan air dapat berbentuk ion Cu^{2+} dan Zn^{2+} (Birsan & Luca, 2010). Pada pH netral logam Cu dan Zn bersifat kurang tersedia, karena logam-logam tersebut akan terdapat dalam bentuk terendapkan. pH juga akan mempengaruhi dalam pembentukan kompleks dengan bahan organik. Pada $\text{pH} > 7$ akan mempengaruhi pelarutan ligan pengompleks organik yang secara efektif bersaing dengan permukaan tanah untuk kation logam, sehingga logam akan tetap terikat pada bahan organik dan sulit lepas (McLean & Bledsoe, 1992). Ini berarti logam Cu dan Zn akan mobile dan terlepas ke badan air jika kondisi pH tanah dan pH air berada pada kondisi asam. Logam pada kondisi pH asam akan lebih tersedia.

2. Fraksi *Reducible* atau Fe–Mn oksida (F2)

Logam fraksi Fe–Mn oksida (F2) mempunyai korelasi dengan sifat kimia air yaitu pH dan potensial redoks air. Berdasarkan uji korelasi Pearson, logam Cu F2 mempunyai korelasi negatif terhadap pH air dan berkorelasi positif terhadap potensial redoks air. Pada logam Zn F2 mempunyai korelasi positif terhadap pH air dan berkorelasi negatif terhadap potensial redoks air. Hubungan antara logam Cu F2 dan Zn F2 terhadap pH air dan potensial redoks dapat dilihat pada Gambar 5.10.

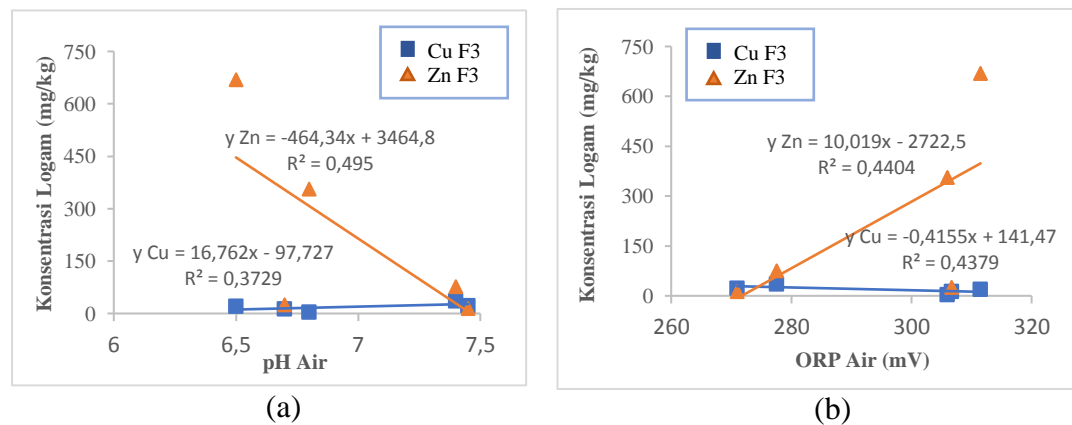


Gambar 5.10. Korelasi antara Logam F2 dengan (a) pH Air dan (b) Potensial Redoks

Berdasarkan Gambar 5.10a, jika konsentrasi logam Cu F2 meningkat maka pH air akan menurun, sedangkan pada Zn F2 ketika konsentrasi meningkat maka pH air juga akan meningkat. Pada potensial redoks terjadi hal yang sebaliknya. Berdasarkan Gambar 5.10b, jika konsentrasi Cu F2 meningkat maka potensial redoks air akan meningkat, sedangkan jika konsentrasi Zn F2 meningkat maka potensial redoks akan menurun.

3. Fraksi *Oxidisable* atau Terikat Bahan Organik (F3)

Logam fraksi Fe–Mn oksida (F2) mempunyai korelasi dengan sifat kimia air yaitu pH dan potensial redoks air. Berdasarkan uji korelasi Pearson, logam Cu F3 mempunyai korelasi positif terhadap pH air dan berkorelasi negatif terhadap potensial redoks air. Pada logam Zn F3 mempunyai korelasi negatif terhadap pH air dan berkorelasi positif terhadap potensial redoks air. Hubungan antara logam Cu F3 dan Zn F3 terhadap pH air dan potensial redoks dapat dilihat pada Gambar 5.11.



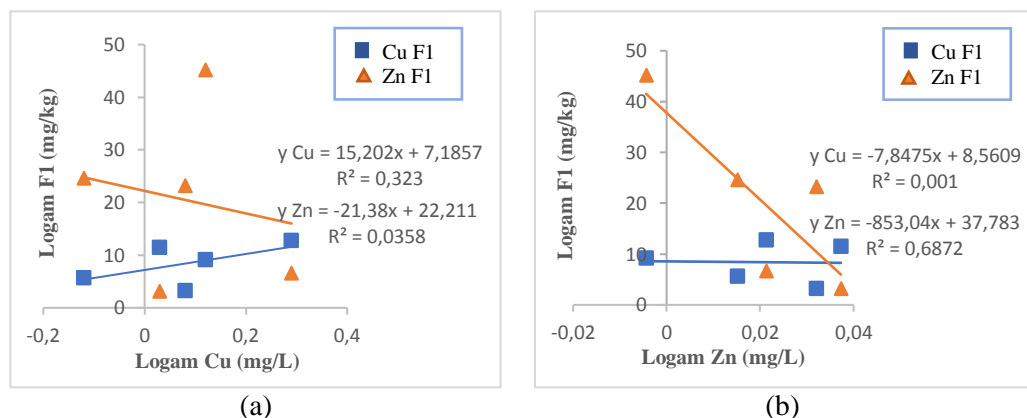
Gambar 5.11. Korelasi antara Logam F3 dengan (a) pH Air dan (b) Potensial Redoks Air

Berdasarkan Gambar 5.11a, jika konsentrasi logam Cu F3 meningkat maka pH air akan menurun, sedangkan pada Zn F3 ketika konsentrasi meningkat maka pH air juga akan meningkat. Pada potensial redoks terjadi hal yang sebaliknya. Berdasarkan Gambar 5.11b, jika konsentrasi Cu F3 meningkat maka potensial redoks air akan meningkat, sedangkan jika konsentrasi Zn F3 meningkat maka potensial redoks akan menurun.

5.3.3. Korelasi Fraksi Geokimia Logam Cu dan Zn di Tanah terhadap Ketersediaan Logam Cu dan Zn di Badan Air

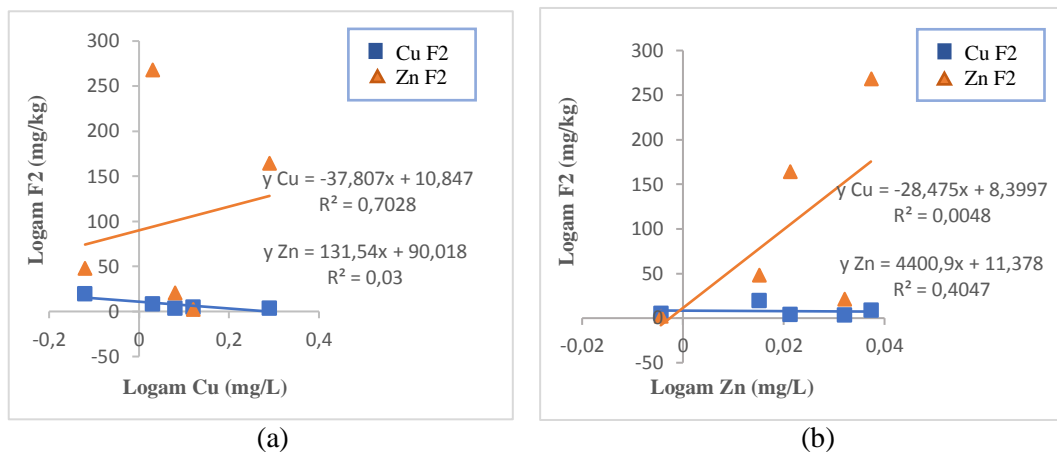
Berdasarkan analisis korelasi di atas juga dapat ditentukan korelasi antara fraksi logam berat Cu dan Zn dengan logam Cu dan Zn di air. Adanya perubahan sifat fisika dan kimia tanah dapat mempengaruhi mobilitas logam berat di tanah sehingga logam berat dapat lepas ke badan air. Lepasnya logam berat ke badan air akan meningkatkan konsentrasi logam Cu dan Zn yang ada di air. Korelasi antara fraksi-fraksi logam berat di tanah dengan logam yang ada di air dapat dilihat pada Tabel 5.2.

Logam fraksi *exchangeable* atau terikat karbonat (F1) mempunyai korelasi dengan logam yang ada di dalam air. Grafik korelasi antara logam F1 terhadap logam Cu dan Zn di badan air dapat dilihat pada Gambar 5.12. Pada logam Cu F1 mempunyai korelasi positif terhadap logam Cu dan berkorelasi negatif dengan logam Zn yang ada di air, sedangkan pada logam Zn F1 mempunyai korelasi negatif terhadap logam Cu dan Zn yang ada di air. Ini berarti, logam Cu yang ada di air dapat diindikasikan juga berasal dari logam Cu yang ada di tanah. Hal ini berhubungan dengan mobilitas logam Cu. Logam Cu pada F1 lebih mobile dan tersedia dibandingkan logam Zn, sehingga interaksinya dengan badan air lebih besar dibandingkan dengan logam Zn F1. Dari Tabel 5.2 juga dapat dilihat korelasi logam Cu F1 dengan logam Cu di air sebesar $r = 0,568$, yang mengindikasikan korelasi yang kuat. Jika konsentrasi logam Cu di tanah meningkat maka konsentrasi logam Cu yang ada di air juga meningkat dengan adanya pengaruh pH tanah.



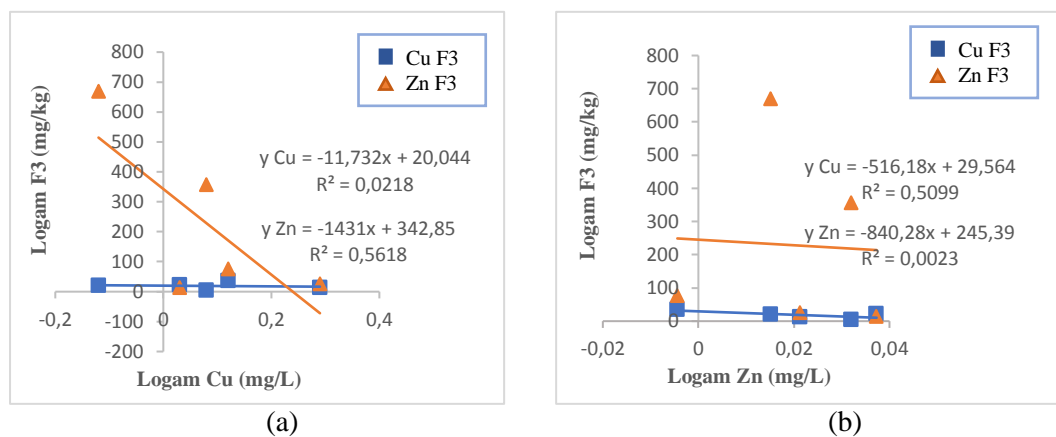
Gambar 5.12. Korelasi antara (a) Logam F1 dengan Logam Cu di Air dan (b) Logam F1 dengan Logam Zn di Air

Logam fraksi *reducible* atau Fe–Mn oksida (F2) mempunyai korelasi dengan logam yang ada di air, baik berkorelasi positif maupun negatif. Gambar 5.13 menunjukkan logam Cu F2 mempunyai korelasi yang negatif dengan logam Cu dan Zn yang ada di air, sedangkan logam Zn F2 mempunyai korelasi yang positif dengan logam Cu dan Zn di air. Dari Tabel 5.2, nilai korelasi Zn F2 terhadap logam Zn di air yaitu sebesar $r = 0,636$, yang mengindikasikan bahwa adanya korelasi yang kuat antara Zn F2 dengan logam Zn di air. Adanya masukan konsentrasi logam Zn ke badan air dapat berasal dari Zn F2 tanah ketika adanya perubahan kondisi potensial redoks tanah.



Gambar 5.13. Korelasi antara (a) Logam F2 dengan Logam Cu di Air dan (b) Logam F2 dengan Logam Zn di Air

Selanjutnya pada fraksi *oxidisable* atau terikat bahan organik (F3) juga mempunyai korelasi, tetapi baik logam Cu F3 maupun Zn F3 berkorelasi negatif dengan logam Cu dan Zn di air (Gambar 5.14). Nilai korelasi logam Cu F3 dengan logam Cu dan Zn di air yaitu $r = -0,148$ dan $r = -0,714$, sedangkan untuk logam Zn F3 yaitu $r = -0,75$ dan $r = -0,048$. Dilihat dari nilai koefisien korelasinya, mengindikasikan bahwa adanya korelasi yang sangat kecil antara logam Cu F3 dan Zn F3 dengan logam Cu dan Zn di badan air. Hal ini dipengaruhi oleh gugus–gugus fungsional bahan organik dan pH tanah yang mempengaruhi pengikatan dengan ion logam, sehingga dapat diindikasikan bahwa logam pada F3 yang berikatan dengan bahan organik lebih tertahan di tanah dan sulit lepas ke badan air.



Gambar 5.14. Korelasi antara (a) Logam F3 dengan Logam Cu di Air dan (b) Logam F3 dengan Logam Zn di Air

Berdasarkan uji korelasi Pearson di atas, dapat diindikasikan bahwa ada hubungan antara ketersediaan hayati logam berat Cu dan Zn di badan air dengan sifat fisika–kimia tanah. Ini dapat dilihat pada logam Cu, dimana pada F1 logam Cu lebih bersifat mobile sehingga lebih mudah lepas ke badan air. Dari uji korelasi Pearson juga dapat dilihat bahwa konsentrasi logam Cu yang di air berkorelasi positif dengan konsentrasi logam Cu F1.

Sifat fisika–kimia tanah yang mempengaruhi ketersediaan hayati logam berat Cu dan Zn di badan air adalah tekstur tanah, pH dan potensial redoks. Tekstur tanah akan menentukan distribusi logam berat dalam tanah. Semakin halus tekstur tanah, maka semakin tinggi kekuatannya untuk mengikat logam berat. Nilai pH akan menentukan jenis koloid yang terbentuk di tanah, menentukan spesies dari logam berat yang terbentuk serta mempengaruhi kelarutan bahan organik tanah. Banyaknya kandungan bahan organik yang ada di tanah juga akan mempengaruhi kapasitas tukar kation yang ada di tanah. Potensial redoks tanah akan menentukan kondisi tanah yaitu dalam kondisi oksik atau anoksik yang akan mempengaruhi bentuk Fe dan Mn di tanah dalam membantu penyerapan logam Cu dan Zn. Adanya perubahan sifat fisika–kimia tanah tersebut akan mempengaruhi ketersediaan dan mobilisasi logam berat di badan air, sehingga berdasarkan hasil analisis di atas sifat fisika–kimia tanah dapat digunakan sebagai indikator ketersediaan logam berat di badan air. Hal ini dikarenakan sifat fisika–kimia tanah akan mempengaruhi jumlah

fraksi logam berat yang mobile, sehingga akan meningkatkan konsentrasi logam berat di badan air yang berasal dari tanah.

5.4. Evaluasi Potensi Tanah sebagai Sumber Ketersediaan Hayati Logam Cu dan Zn di Badan Air

Hasil penelitian fraksi logam berat menunjukkan bahwa logam di tanah berikatan dengan fraksi yang berbeda dengan kekuatan ikatan yang juga berbeda. Perbedaan ikatan tersebut mengindikasikan reaktivitas tanah dapat digunakan untuk menilai resiko bahaya yang ditimbulkan oleh logam di lingkungan perairan. Evaluasi kontaminasi logam berat di perairan berasal dari tanah dalam menilai resiko tersebut dapat digunakan indeks penilaian resiko yaitu *Risk Assessment Code* (RAC). RAC dapat digunakan dalam penilaian ketersediaan logam di tanah dengan mengaplikasikan suatu skala pada nilai persentase logam di fraksi *exchangeable* dan terikat karbonat (Fraksi 1) (Honglei *et al.*, 2008).

Logam berat dalam fraksi yang dapat ditukarkan paling mudah larut dan tersedia, sehingga fraksi ini dapat dengan mudah dilepas ke badan air. Logam F1 ini sangat penting karena logam yang berasal dari aktivitas antropogenik dan juga umumnya bersifat adsorptif, dapat bertukar (*exchangeable*) dan berikatan dengan fraksi karbonat. Logam–logam pada fraksi ini pengikatannya lemah sehingga dapat larut dalam kolom air dan terserap oleh biota (Singh *et al.*, 2005). Evaluasi potensi tanah di wilayah Sumber Nyolo menggunakan *Risk Assessment Code* (RAC) dapat dilihat pada Tabel 5.4.

Berdasarkan hasil perhitungan RAC yang dihasilkan untuk lokasi I hingga V pada Tabel 5.4. di atas pada setiap lokasi memiliki nilai RAC yang rendah, baik untuk logam berat Cu maupun Zn. Menurut RAC, persentase masing–masing logam terikat pada fraksi *exchangeable* dan terikat karbonat (F1), klasifikasi menunjukkan bahwa tanah yang dapat melepaskan logam berat Cu dan Zn persentasenya kurang dari 1%. Persentase tersebut dapat diklasifikasikan tidak berbahaya bagi lingkungan. Artinya logam berat Cu dan Zn di tanah Sumber Nyolo tidak beresiko untuk mencemari badan air atau tidak berpotensi dalam menyediakan Cu dan Zn di badan air, karena berdasarkan fraksi geokimia logam berat Cu dan Zn sebagian besar logam ini berada di fraksi residual atau nonlabil (resisten).

Rendahnya ketersediaan logam ini adalah karena kelarutannya yang rendah pada pH di dalam tanah dan logam Cu dan Zn lebih banyak terikat dengan mineralnya di dalam tanah.

Tabel 5.4. *Risk Assessment Code* di Tanah Sumber Nyolo

Logam Berat	Lokasi	RAC	Kategori	Resiko
Cu (%)	I	0,36	I	Tidak Beresiko
	II	0,06	I	Tidak Beresiko
	III	0,12	I	Tidak Beresiko
	IV	0,1	I	Tidak Beresiko
	V	0,04	I	Tidak Beresiko
Rata-rata		0,13		Tidak Beresiko
Zn (%)	I	0,013	I	Tidak Beresiko
	II	0,05	I	Tidak Beresiko
	III	0,13	I	Tidak Beresiko
	IV	0,005	I	Tidak Beresiko
	V	0,03	I	Tidak Beresiko
Rata-rata		0,04		Tidak Beresiko

Berdasarkan Tabel 5.4 di atas, rata-rata nilai RAC untuk logam Cu lebih tinggi dibandingkan logam Zn. Nilai rata-rata RAC untuk logam Cu sebesar 0,13% dan logam Zn sebesar 0,04%. Dari nilai tersebut dapat disimpulkan bahwa logam Cu yang ada di tanah lebih berpotensi menyediakan Cu pada sistem perairan di Sumber Nyolo dibandingkan logam Zn. Hal ini sesuai dengan penelitian Anitra *et al.* (2016) yang menyatakan bahwa logam Cu mempunyai mobilitas yang paling tinggi karena logam Cu mampu berdifusi dengan cepat dan mempunyai kelarutan yang tinggi (Philips & Perry, 1995).

BAB VI

KESIMPULAN DAN SARAN

6.1. Kesimpulan

Berdasarkan penelitian dan pembahasan yang telah dilakukan maka dapat disimpulkan bahwa:

- (1) Sifat fisika dan kimia tanah Sumber Nyolo sebagai berikut: pH tanah di Sumber Nyolo termasuk pH netral (6,9–7,4) dengan koloid yang terbentuk adalah Fe_2O_3 dan FeOOH serta masuk dalam jenis liat 2:1 tidak mengembang. Nilai potensial redoks tanah menunjukkan bahwa tanah di Sumber Nyolo termasuk dalam kondisi teroksidasi dan oksik (310 mV–335 mV). Tekstur tanah lebih dominan pada ukuran partikel liat sebesar 30%–55%, serta tanah di Sumber Nyolo mempunyai kandungan bahan organik (3,67%–4,55%) dan nilai KTK (27,87 meq/100g–31,97 meq/100g) yang tinggi.
- (2) Berdasarkan persen distribusi fraksi geokimia logam berat Cu dan Zn, konsentrasi logam Cu pada fraksi *exchangeable* dan terikat karbonat (F1) lebih tinggi dibandingkan dengan logam Zn. Ini berarti bahwa logam Cu lebih bersifat tersedia daripada logam Zn, sehingga logam Cu lebih mudah lepas ke badan air. Fraksi yang paling dominan pada logam Cu adalah fraksi resisten (F4) dengan nilai 57%, sedangkan logam Zn yang dominan adalah fraksi nonresisten (F1, F2, dan F3) dengan nilai 59%.
- (3) Hasil uji korelasi *Pearson* logam Cu dan Zn dapat mudah lepas ke badan air jika pH tanah berubah pada kondisi asam, meningkatnya nilai potensial redoks tanah, dan meningkatnya nilai KTK tanah.
- (4) Potensi resiko tanah sebagai sumber ketersediaan hayati logam berat Cu dan Zn di badan air berdasarkan nilai *Risk Assessment Code* (RAC) adalah logam Cu sebesar 0,13% dan logam Zn sebesar 0,04%. Artinya logam berat Cu dan Zn di tanah Sumber Nyolo tidak berpotensi dalam menyediakan Cu dan Zn di badan air.

Dari hasil pembahasan tersebut juga dapat disimpulkan bahwa terdapat hubungan antara ketersediaan hayati logam berat Cu dan Zn di badan air dengan sifat fisika–

kimia tanah yaitu tekstur tanah, pH tanah, dan potensial redoks tanah. Sifat fisika–kimia tanah ini akan mempengaruhi konsentrasi fraksi mobile yang nantinya akan meningkatkan konsentrasi logam berat di badan air yang berasal dari tanah. Berdasarkan pernyataan tersebut sifat fisika–kimia tanah dapat digunakan sebagai indikator ketersediaan logam berat di badan air.

6.2. Saran

Perlu dilakukan penambahan karakterisasi untuk menentukan tanah sebagai indikator kontaminan logam berat di badan air dengan penambahan uji SEM agar dapat diketahui tentang morfologi tanah, komposisi serta informasi kristalografi tanah.

DAFTAR PUSTAKA

- Adriano, D. C. 1986. Trace Elements in The Terrestrial Environment. *Springer*, hlm. 533.
- Aiken, G. R., McKnight, D. M., Wershaw, R. L., & MacCarthy, P. 1985. *Humic Substances in Soil Sediment and Water: Geochemistry, Isolation, and Characterization*. New York: John Wiley and Sons, hlm. 23–27.
- Alimin, N., S. J. Santosa & S. Noegrohati. 2005. Fraksinasi Asam Humat dan Pengaruhnya pada Kelarutan Ion Logam Seng(II) dan Kadmium(II). *Jurnal Ilmu Dasar*, 6(1): 1–6.
- Alloway, B. J. & D. J. Ayres. 1997. Chemical Principles of Environmental Pollution 2nd Ed. *Blackie Academic & Professional*, 5–46.
- Anitra, N., Rumhayati, B., & Retnaningdyah, C. 2016. Evaluasi Potensi Sedimen Perairan sebagai Sumber Kontaminan Logam Berat (Pb, Cu, Zn) di Badan Air pada Wilayah Reklamasi Lumpur Lapindo. *Jurnal Penelitian Kimia*, 12(2): 142–154.
- Arsyad, S., N. Sinukaban & S. Sukmana. 1975. *Fisika Tanah: Dasar–dasar Sifat Fisik dan Proses*. Proyek Peningkatan/Pengembangan Perguruan Tinggi. Bogor: IPB.
- Balai Penelitian Tanah. 2005. *Analisis Kimia Tanah, Tanaman, Air, dan Pupuk*. Bogor: Balai Penelitian Tanah.
- _____. 2009. *Analisis Kimia Tanah, Tanaman, Air, dan Pupuk*. Bogor: Balai Penelitian Tanah.
- Birsan, E., & Luca, C. 2010. Speciation of Heavy Metals in Surface Waters Polluted by Anthropogenic Activities. *Colloque Franco-Roumain de Chimie Applique*, 11(4): 439–448.
- Bitton, G. & C. P. Gerba. 1984. *Groundwater Pollution Microbiology*. New York: John Wiley and Sons.
- Bohn, H. L., McNeal, B. L., & O'Connor, G. A. 2001. *Soil Chemistry*, 3rd Edition. New York: John Wiley & Sons.

- Budi, S. & Sasmita, S. 2015. *Ilmu dan Implementasi Kesuburan Tanah*. Malang: Universitas Muhammadiyah Malang Press.
- Buhani & Suharso. 2006. Pengaruh pH Terhadap Adsorpsi Ion Logam Gabungan Cu(II), Zn(II), Mn(II) dan Fe(II) pada Asam Humat. *Indo. J. Chem*, 1: 43–46.
- Cao, J., Lam, K. C., Dawson, R. W., Liu, W. X., & Tao, S. 2004. The Effect of pH, Ion Strength and Reactant Content on the Complexation of Cu^{2+} by Various Natural Organic Ligands from Water and Soil in Hongkong. *Chemosphere*, 54: 507–514.
- Castillo–Carrion, M., Martin–Rubi, J. A., & Bernaldo, E. O. 2007. The Distribution and Fixation of Trace Elements by The Vertisols of Malaga, Southern Spain. *Science of The Total Environment*, 378: 28–35.
- Chakraborty, P., D. Ramteke & S. Chakraborty. 2015. Geochemical Partitioning of Cu, and Ni in Mangrove Sediments: Relationships with their Bioavailability. *Marine Pollution Bulletin*, 93: 194–201.
- Cottenie, A. & Verloo, M. 1984. Analytical Diagnosis of Soil Pollution with Heavy Metals. *Journal of Analytical Chemistry*, 317: 389–393.
- Darmono. 1995. *Logam dalam Sistem Biologi Makhluk Hidup*. Jakarta: UI Press.
- El-Brady, A. E. A., & El-Kammar, A. M., 2017. Spatial Distribution and Environmental Geochemistry of Zinc Metal in Water and Surficial Bottom Sediments of Lagoon Burullus, Egypt. *Marine Pollution Bulletin*, 1–6.
- Feng, X. D., Dang, Z., Huang, W. L., & Yang, C. 2009. Chemical speciation of fine particle bound trace metals. *Journal Environ. Scie. Tech.*, 6(3), 337–346.
- Filgueiras, A. V., Lavilla, I., & Bendicho, C. 2002. Chemical Sequential Extraction for Metal Partitioning in Environmental Solid Samples. *Journal Environ. Monit.*, 4: 823–857.
- Flaig, W., H. Bautelspacher, & E. Rietz. 1975. Chemical Composition and Physical Properties of Humic Substance dalam J. E. Gieseking (ed), Soil Components. *Organic Components*, 1: 19–42.
- Foth, H. D. 1984. *Dasar–dasar Ilmu Tanah*. Terjemahan oleh Purbayani, E. D., D. R. Lukiwati & R. Trimulatsih. Yogyakarta: Universitas Gajah Mada Press.

- Fukushima, M., Nakayasu, K., Tanaka, S., & Nakamura, H. 1995. Chromium(III) Binding Abilities of Humic Acids. *Anal. Chim. Acta*, 317: 195–206.
- Gardiner, D. & R.W. Miller. 2008. *Soils in our Environment*. 11th Edition. New Jersey (US): Prentice Hall.
- Gaspersz, V. 1992. *Teknik Analisis dalam Penelitian Percobaan*. Bandung: Tarsito.
- Govindasamy, C., Arulpriya, M., Ruban, P., Fransisca, J. L., & Illayaraja, A. 2011. Concentration of Heavy Metals in Seagrasses Tissue of the Palk Strait, Bay of Bengal. *International Journal of Environmental Sciences*, 2(1): 145–153.
- Handayanto, E., N. Muddarisna & A. Fiqri. 2017. *Pengelolaan Kesuburan Tanah*. Malang: UB Press.
- Hillel, D. 1982. *Introduction to Soil Physics*. New York: Academic Press.
- Honglei, L., L. Liqing, Y. Chengqing & S. Baoqing. 2008. Fraction Distribution and Risk Assessment of Heavy Metals in Sediments of Moshui Lake. *Journal of environmental Sciences*, 20: 390–397.
- Jin, X., Bailey, G. W., Yu, Y. S., & Lynch, A. T. (1996). Kinetics Single and Multiple Metal Ion Sorption Processes on Humic Substances. *Soil Science*, 161: 509–520.
- Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup. 2003. Keputusan Menteri Negara Lingkungan Hidup No. 115 Tahun 2003 tentang Pedoman Penentuan Status Mutu Air. Jakarta.
- Khopkar, S. M. 1998. *Basic Concepts of Analytical Chemistry*. Ed 2. USA: New Age International.
- Kizilkaya, R & Dengiz, O. 2010. Variation of Use and Land Cover Effect on Some Soil Physico–Chemical Characteriztics and Soil Enzyme Activity. *Zemdirbyste–Agriculture*, 97(2): 15–24.
- Kononova, M. M. 1961. *Soil Organic Matter*. Pergamon: Oxford.
- Kyziol, J. 2002. Effect of Physical Properties and Cation Exchange Capacity on Sorption of Heavy Metals onto Peats. *Polish Journal of Environmental Studies*, 11(6): 713–718.

- Levy, D. B., Barbarick., K. A., Siemer, E. G., & Sommers L. E. 1992. Distribution and Partitioning of Trace Metals in Contaminated Soils near Leadville, Colorado. *J. Environ. Qual.*, 21: 185–195.
- Li, H., Qian, X., Hu, W., Wang, Y. & Gao, H. 2013. Chemical speciation and human health risk of trace metals in urban street dusts from a metropolitan city, Nanjing, SE China. *Science of The Total Environment*, 456–457: 212–221.
- Lindsay, W. L. 1979. *Chemical Equilibria in Soil*. New York: John Wiley and Sons.
- Manahan, S. C. 2000. *Environmental Chemistry*, 7th Edition. Boston: Willard Grand Press.
- McCauley, A., Jones, C., & Jeff Jacobsen, J. 2005. *Basic Soil Properties: Soil and Water Management Module 1*. Montana State University Extension Service.
- McLean, J. E., & Bledsoe, B. E. 1992. Behavior of Metals in Soils. *United States Environmental Protection Agency*, 1–25.
- Millah, A. H. & Retnaningdyah, C. 2015. Pemantauan Kualitas Fisiko–Kimia Air di Mata Air Nyolo, Curah Glogo dan Curah Lang–lang Desa Ngenep Kecamatan Karangploso Kabupaten Malang. *Jurnal Biotropika*, 3(2): 60–64.
- Notodarmojo, S. 2005. *Pencemaran Tanah & Air Tanah*. Bandung: ITB Press.
- Okoro, H. K., Fatoki, O. S., Adelola, F. A., Ximba, B. J., & Snyman, R. G. 2012. A Review of Sequential Extraction Procedures for Heavy Metals Speciation in Soil and Sediments, *Open Access Scientific Reports*, 1(3), 1–9.
- Palar, H. 2008. *Pencemaran dan Toksikologi Logam Berat*. Jakarta: Rineka Cipta.
- Parparove, A., Hambright, K. D., Hakanson, L., & Ostapenia, A. 2006. Water Quality Quantification: Basics and Implementation. *Hydrobiologia*, 560: 227–237.
- Peraturan Pemerintah Republik Indonesia. 2001. Peraturan Pemerintah No. 82 Tahun 2001 tentang Pengelolaan Kualitas Air dan Pengendalian Pencemaran Air. Jakarta.
- Phillips, S. L., & Perry, D. L., 1995. Handbook of Inorganic Compounds. CRC Press.

- Saraswati, S.P., Sunyoto, Kironoto, B. A., & Hadisusanto, S. 2014. Kajian Bentuk dan Sensitivitas Rumus Indeks PI, Storet, CCME untuk Penentuan Status Mutu Perairan Sungai Tropis di Indonesia. *J. Manusia dan Lingkungan*, 21(2): 129–142.
- Sarkar, S. K., Favas, P. J.C., Rakshit D., & Satpathy, K. K. 2014. Geochemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in Soils and Sediments, *Clarivate Analytical Index*, 723–757.
- Saridevi, G.A.A.R., I.W.D. Atmaja, & I. M. Mega. 2013. Perbedaan Sifat Biologi Tanah pada Beberapa Tipe Penggunaan Lahan Andisol, Inceptisol, dan Vertisol. *Jurnal Agroekoteknologi Tropika*, 2(4): 214–223.
- Singh, K. P., Mohan, D., Singh, V. K., & Malik, A. 2005. Studies on Distribution and Fractionation of Heavy Metals in Gomti River Sediments a Tributary of the Ganges, India *Journal of Hydrology*, 312, 14–27.
- Soepardi. 1983. *Dasar-dasar Ilmu Tanah*. Bogor: IPB Press.
- Standar Nasional Indonesia (SNI). 2004. Cara Uji Daya Hantar Listrik. SNI 06.6989.1–2004.
- _____. 2004. Cara Uji Derajat Keasaman (pH) dengan Menggunakan alat pH Meter. SNI 06.6989.11–2004.
- _____. 2005. Cara Uji Suhu dengan Termometer. SNI 06.6989.23–2005.
- _____. 2009. Cara Uji Tembaga (Cu) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)–Nyala. SNI 6989.6–2009.
- _____. 2009. Cara Uji Zink (Zn) secara Spektrofotometri Serapan Atom (SSA)–Nyala. SNI 6989.7–2009.
- Stevenson, S. J. 1982. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reaction*. New York: John Wiley and Sons Inc.
- _____. 1994. *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reaction*. New York: John Wiley and Sons.
- Sutherland, R. A., Tack F. M., Tolosa G. C. A., & Verloo M. G. 2000. Operationally Defined Metal Fractions in Road Deposited Sediment, Honolulu, Hawaii. *J. Environ. Qual*, 29: 1431–1439.

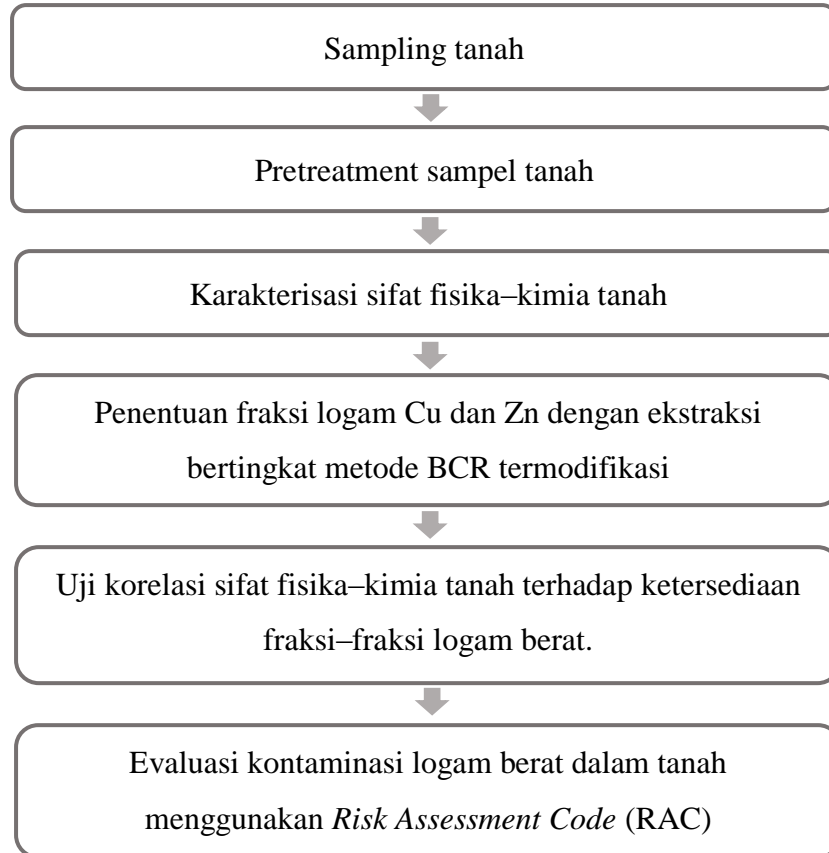
- Stumm, W & J. J. Morgan. 1981. *Aquatic Chemistry*. Edition 2nd. New York: John Wiley and Sons.
- Subagyo H. N., Suharta, & Siswanto, A. B. 2000. *Tanah–tanah Pertanian di Indonesia dalam: Pusat Penelitian Tanah dan Agroklimat. Sumber Daya Lahan Indonesia dan Pengelolaannya*. Pusat Penelitian Tanah dan Agroklimat: Bogor.
- Sundaray, S. K., B. B. Nayak, S. Lina & D. Bhatta. 2011. Geochemical Speciation and Risk Assessment of Heavy Metals in The River Estuarine Sediments–A Case Study: Mahanadi Basin, India. *Journal of Hazardous Materials*, 186: 1837–1846.
- Tan, K. H. 1992. *Dasar–dasar Kimia Tanah*. Terjemahan oleh D.H. Goenadi & B. Radjagukguk. Yogyakarta: Universitas Gajah Mada Press.
- Utomo, M., Sudarsono, Rusman, B., Sabrina, T., Lumbanraja, J., & Wawan. 2016. *Ilmu Tanah: Dasar–dasar dan Pengelolaan*. Jakarta: Prenadamedia Grup.
- Varrault, G., Camel, V., & Bermond, A. 2000. Adsorption of Trace Metal Ion into Humic Acid. *Proceedings 10th International Meeting of The International–Humic Substances Society*, 587–588.
- Verloo, M. 1993. Chemical Aspect of Soil Pollution. *ITC–Ghent Publications Series*, 4: 17–46.
- Violante, M., Ricciardella, M., Pigna, & Capasso, R. 2005. Effect of Organic Ligands on the Adsorption of Trace Elements onto Metals Oxides and Organo–Mineral Complexes. *Biogeochemistry of Trace Elements in the Rhizosphere, Elsevier*, 157–182.
- Wali, A., G. Colinet, & M. Ksibi. Speciation of Heavy Metals by Modified BCR Sequential Extraction in Soils Contaminated by Phosphogypsum in Sfax, Tunisia. 2014. *Environmental Research, Engineering and Management*, 4(70): 14–26.
- Wang, Q., Cheng, T., & Wu, Y. 2014. Influence of Mineral Colloids and Humic Substances on Uranium (VI) Transport in Water–Saturated Geologic Porous Media. *Journal of Contaminant Hydrology*, 170: 76–85.
- Weber, W. J., & DiGiano, F. A. 1996. *Process Dynamic in Environmental Systems*. New York: John Wiley & Sons.

- Wesley, L. D. 1997. *Mekanika Tanah*. Jakarta: Badan Penerbit Pekerjaan Umum.
- Wild, A. 1993. *Soils and Environment*. Cambridge: Cambridge University Press.
- Yap, A., Ismail, A., & Tan S. G. 2003. Concentration, Distribution and Geochemical Speciation of Copper in Surface Sediments of the Straits of Malacca. *Pakistan Journal of Biological Sciences*, 6(12): 1021–1026.
- Yoshida, T. 1978. Microbial Metabolism in Rice Soils. In: Soils and Rice, *Int. Rice Res. Inst*, 455–453.
- Yu, X., Y. Yana, & W. Wang. 2010. The Distribution and Speciation of Trace Metals in Surface Sediments from The Pearl River Estuary and The Daya Bay, Southern China. *Marine Pollution*, 60: 1364–1371.
- Zimmerman, A. J & David C. W. 2010. Heavy Metals and Trace Metas Analyssis in Soil by Sequential Extraction: A Review of Procedures. *International Journal of Analytical Chemistry*, 1–7.

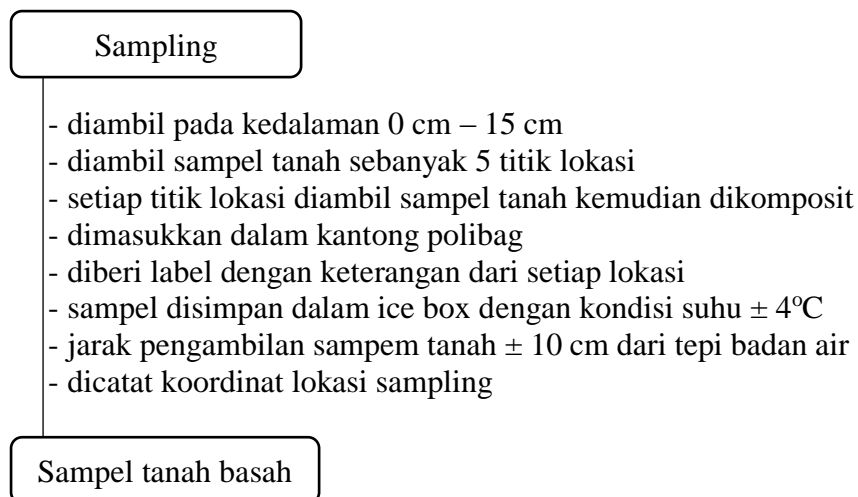
LAMPIRAN

Lampiran 1. Tahapan Penelitian

Tahapan Penelitian

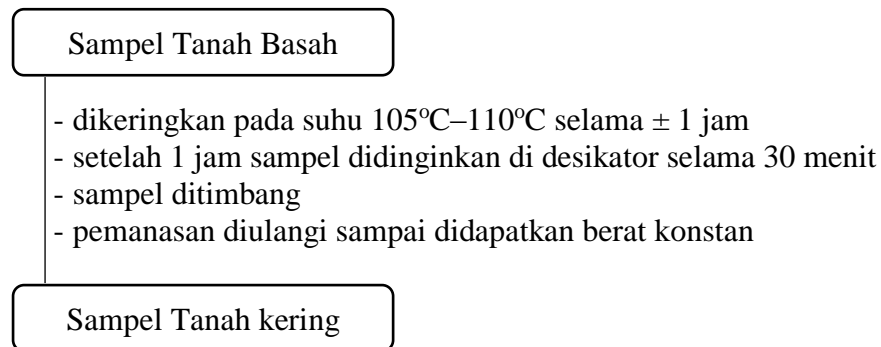


(1) Sampling Tanah

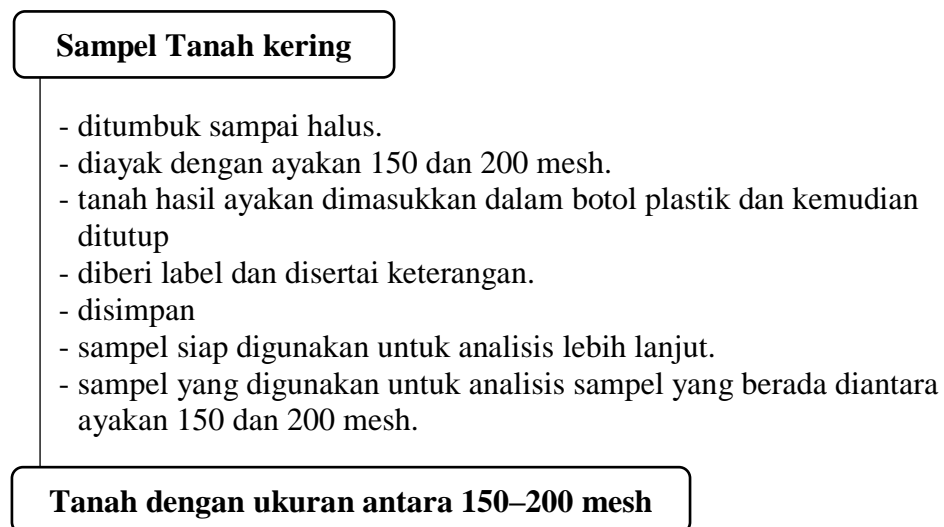


(2) Pretreatment Sampel Tanah

a. Sampel Tanah Basah



b. Sampel Tanah Kering

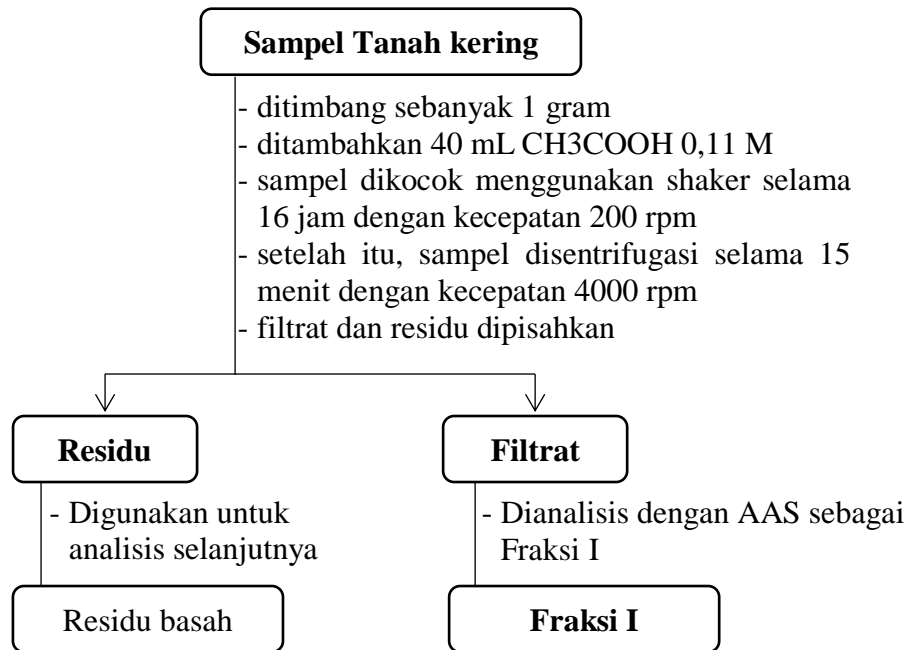


(3) Karakterisasi Sifat Fisika dan Kimia Tanah

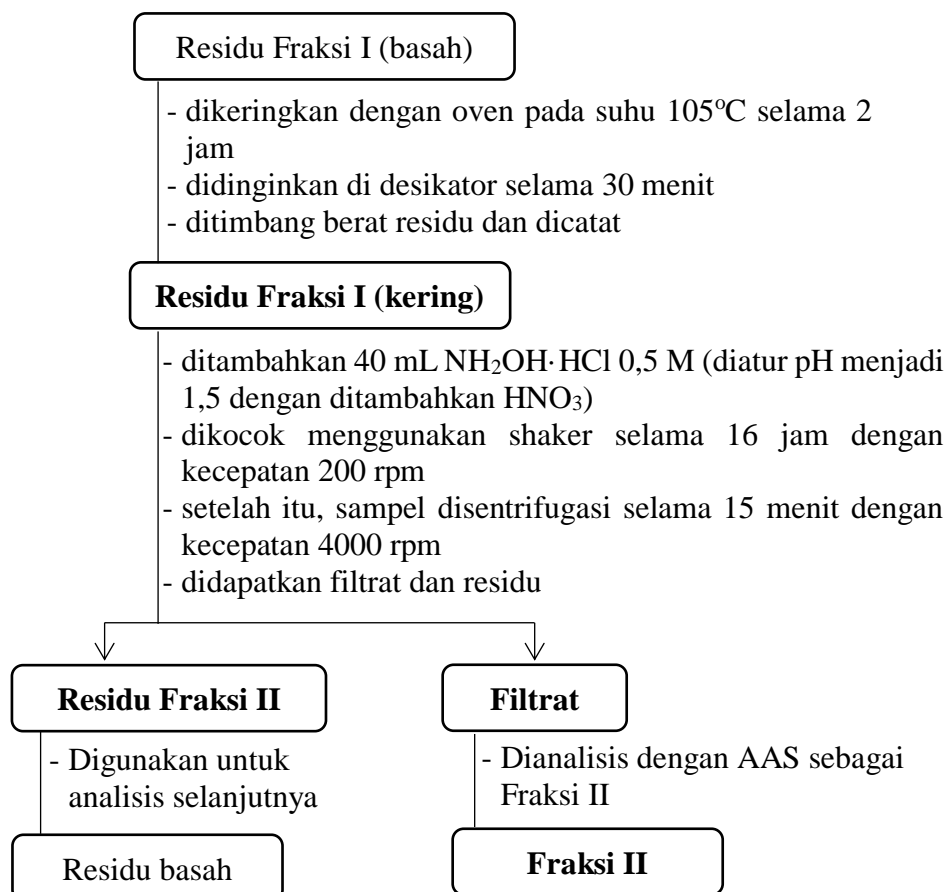


(4) **Penentuan Fraksi Logam Cu dan Zn dengan Ekstraksi Bertingkat metode BCR Termodifikasi**

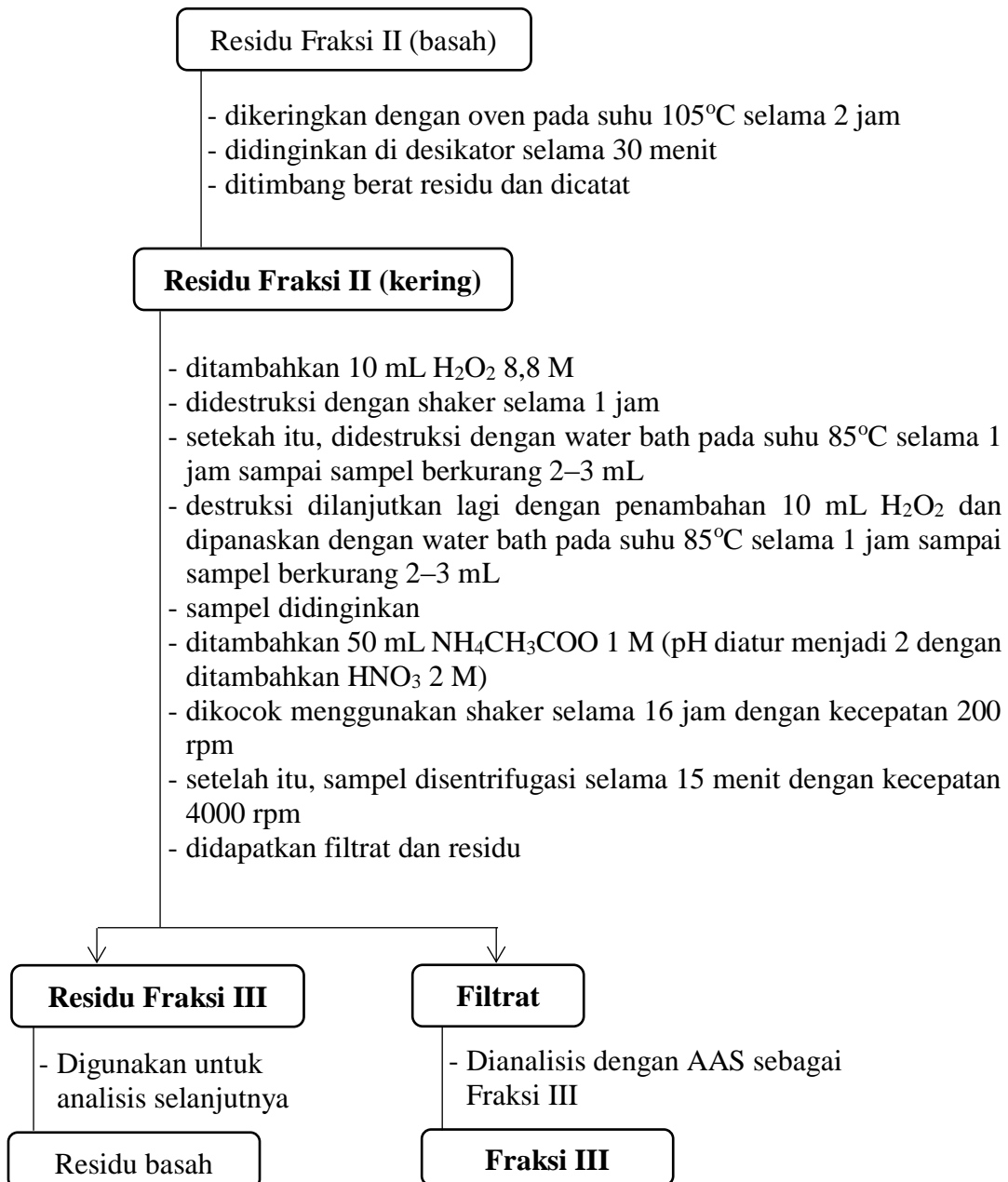
a. Fraksi I

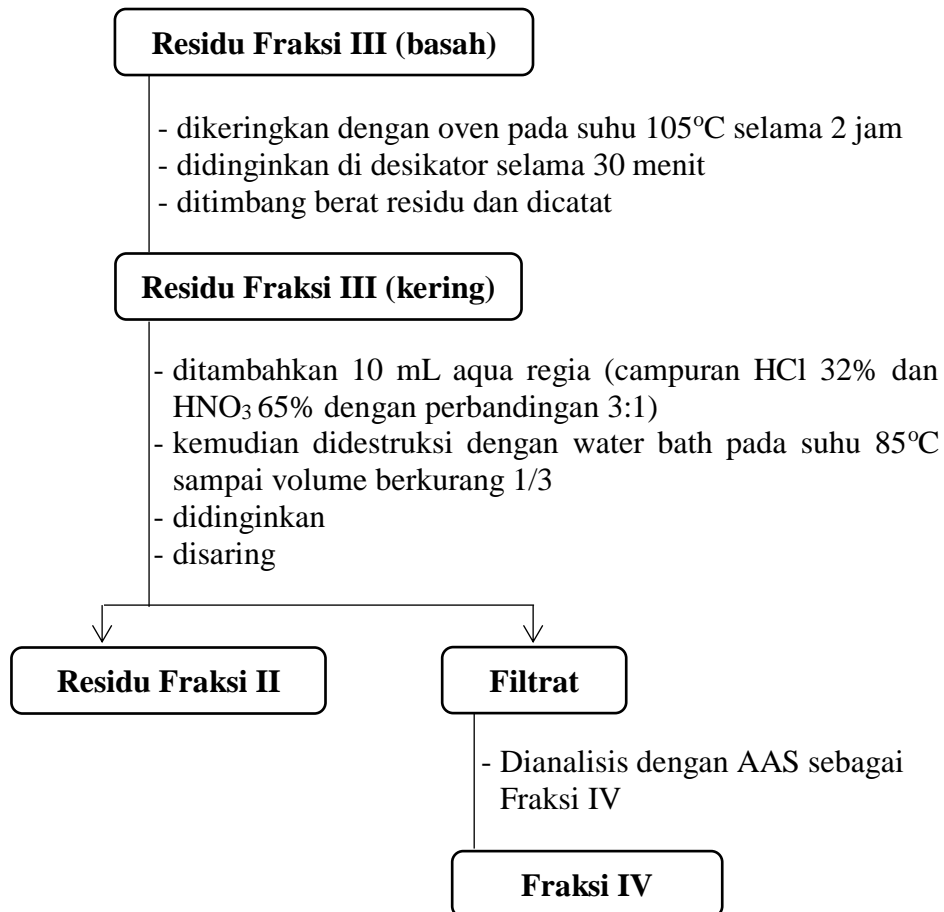


b. Fraksi II



c. Fraksi III



d. Fraksi IV

Lampiran 2. Perhitungan Pembuatan Larutan

a. Pembuatan Larutan Asam Asetat (CH_3COOH) 0,11 M

Perhitungan pembuatan CH_3COOH 0,11 M, sebagai berikut:

$$M = \frac{\rho \times \% \times 10}{M_r}$$

$$M = \frac{1,05 \text{ g/cm}^3 \times 100\% \times 10}{60,05 \text{ g/mol}}$$

$$M = 17,485 \text{ mol/cm}^3$$

Pembuatan larutan asam asetat (CH_3COOH) 0,11 M sebanyak 500 mL digunakan sebagai pengekstrak tanah pada Fraksi 1, sebagai berikut:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$17,485 \text{ M} \times V_1 = 0,11 \text{ M} \times 500 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{0,11 \text{ M} \times 500 \text{ mL}}{17,485 \text{ M}}$$

$$V_1 = 3,2 \text{ mL}$$

Cara pembuatan:

Diambil sebanyak 3,2 mL larutan asam asetat (CH_3COOH) glasial kemudian dimasukkan ke dalam labu ukur 500 mL ditambahkan akuades hingga tanda batas dan dihomogenkan.

b. Pembuatan Larutan Hidroksilamin hidroklorida ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 0,5 M

Pembuatan larutan hidroksilamin hidroklorida ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 0,5 M sebanyak 250 mL yang digunakan sebagai pengekstrak tanah pada Fraksi 2, sebagai berikut:

$$M = \frac{m}{M_r} \times \frac{1000}{V}$$

$$0,5 = \frac{m}{69,49 \text{ g/mol}} \times \frac{1000}{250 \text{ mL}}$$

$$m = 8,686 \text{ gram}$$

Cara pembuatan:

Padatan hidroksilamin hidroklorida ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) ditimbang sebanyak 8,686 g dan dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL ditambahkan akuades hingga tanda batas dan dihomogenkan. Kemudian larutan diatur pH-nya menjadi 1,5 dengan penambahan HNO_3 2 M sebanyak ± 3 mL.

Pembuatan Larutan Asam Nitrat (HNO_3) 2 M

Perhitungan pembuatan HNO_3 2 M, sebagai berikut:

$$M = \frac{\rho \times \% \times 10}{Mr}$$

$$M = \frac{1,39 \text{ g/cm}^3 \times 65\% \times 10}{63,0128 \text{ g/mol}}$$

$$M = 14,34 \text{ mol/cm}^3$$

Pembuatan larutan HNO_3 2 M sebanyak 50 mL sebagai berikut:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$14,34 \text{ M} \times V_1 = 2 \text{ M} \times 50 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{2 \text{ M} \times 50 \text{ mL}}{14,34 \text{ M}}$$

$$V_1 = 6,97 \text{ mL}$$

Cara pembuatan:

Dimasukkan sedikit akuades ke dalam labu ukur 50 mL, kemudian sebanyak 6,97 mL HNO_3 65% dimasukkan ke dalam labu ukur 50 mL. Setelah itu ditambahkan akuades hingga tanda batas.

c. Pembuatan Larutan Hidrogen Peroksida (H_2O_2) 8,8 M

Pembuatan larutan H_2O_2 8,8 M sebanyak 100 mL yang digunakan sebagai pengekstrak tanah pada fraksi 3, sebagai berikut:

$$M = \frac{\rho \times \% \times 10}{Mr}$$

$$M = \frac{1,110 \text{ g/cm}^3 \times 30\% \times 10}{34 \text{ g/mol}}$$

$$M = 9,79 \text{ mol/cm}^3$$

Pembuatan larutan H_2O_2 8,8 M sebanyak 100 mL sebagai berikut:

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 9,79 \text{ M} \times V_1 &= 8,8 \text{ M} \times 50 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{8,8 \text{ M} \times 100 \text{ mL}}{9,79 \text{ M}} \\ V_1 &= 89,90 \text{ mL} \end{aligned}$$

Cara pembuatan:

Dimasukkan sedikit akuades ke dalam labu ukur 100 mL, kemudian sebanyak 89,90 mL H_2O_2 30% dimasukkan ke dalam labu ukur 100 mL. Setelah itu ditambahkan akuades hingga tanda batas.

Pembuatan Larutan Ammonium Asetat ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$) 1 M

Pembuatan larutan $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1 M sebanyak 250 mL yang digunakan sebagai pengekstrak sedimen pada fraksi 3.

$$\begin{aligned} M &= \frac{m}{M_r} \times \frac{1000}{V} \\ 1 &= \frac{m}{77,0825 \text{ g/mol}} \times \frac{1000}{250 \text{ mL}} \\ m &= 19,27 \text{ gram} \end{aligned}$$

Cara pembuatan:

Padatan $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ ditimbang sebanyak 19,27 g dan dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL ditambahkan akuades hingga tanda batas dan dihomogenkan. Kemudian larutan diatur pH-nya menjadi 2 dengan penambahan HNO_3 2 M sebanyak ± 144 mL.

d. Pembuatan Larutan Aqua Regia 3:1 (HCl : HNO_3)

Pembuatan larutan aqua regia sebanyak 10 mL yang digunakan sebagai pengekstrak tanah pada fraksi 4. Aqua regia dibuat dari campuran HCl dan HNO_3 dengan perbandingan 3:1, yaitu 30 mL HCl (32%) dan 10 mL HNO_3 (65%), dimasukkan dalam labu erlenmeyer 50 mL kemudian dihomogenkan.

Pembuatan Larutan Asam Nitrat (HNO₃) 0,5 M

Perhitungan pembuatan HNO₃ 0,5 M sebagai pelarut ekstrak tanah fraksi 4, sebagai berikut:

$$M = \frac{\rho \times \% \times 10}{Mr}$$

$$M = \frac{1,39 \text{ g/cm}^3 \times 65\% \times 10}{63,0128 \text{ g/mol}}$$

$$M = 14,34 \text{ mol/cm}^3$$

Pembuatan larutan HNO₃ 0,5 M sebanyak 250 mL sebagai berikut:

$$M_1 \times V_1 = M_2 \times V_2$$

$$14,34 \text{ M} \times V_1 = 0,5 \text{ M} \times 250 \text{ mL}$$

$$V_1 = \frac{0,5 \text{ M} \times 250 \text{ mL}}{14,34 \text{ M}}$$

$$V_1 = 8,72 \text{ mL}$$

Cara pembuatan:

Dimasukkan sedikit akuades ke dalam labu ukur 250 mL, kemudian sebanyak 8,72 mL HNO₃ 65% dimasukkan ke dalam labu ukur 250 mL. Setelah itu ditambahkan akuades hingga tanda batas.

e. Pembuatan Larutan Baku Cu 10 mg/L

Pembuatan larutan baku Cu 10 mg/L, sebagai berikut:

$$\text{gram Cu} = \frac{\text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times V(\text{L})}{1000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)}$$

$$\text{gram Cu} = \frac{10 \text{ mg/L} \times 0,1 \text{ L}}{1000 \text{ mg/L}}$$

$$\text{gram Cu} = 0,001 \text{ gram}$$

$$\text{gram Cu} = 0,001 \text{ gram} \times \frac{BM \text{ Cu(NO}_3)_2}{\text{Cu}}$$

$$= 0,001 \text{ gram} \times \frac{187,5558 \text{ g/mol}}{63,546 \text{ g/mol}}$$

$$\begin{aligned}
 &= 0,001 \text{ gram} \times 2,9515 \\
 &= 0,00295 \text{ gram} \sim 0,003 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

Jadi, kristal (padatan) $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ yang ditimbang untuk membuat larutan baku Cu 10 mg/L sebesar 0,00295 atau 0,003 gram.

Pembuatan Larutan Standar Cu 6 mg/L

Pembuatan larutan standar Cu 6 mg/L sebanyak 25 mL, sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
 M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\
 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 6 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL} \\
 V_1 &= \frac{6 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} \\
 V_1 &= 15 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

Jadi, untuk membuat larutan standar Cu 6 mg/L sebanyak 25 mL dipipet larutan baku Cu 10 mg/L sebanyak 15 mL.

f. Pembuatan Larutan Baku Zn 10 mg/L

Pembuatan larutan baku Zn 10 mg/L, sebagai berikut:

$$\begin{aligned}
 \text{gram Zn} &= \frac{\text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times V(\text{L})}{1000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)} \\
 \text{gram Zn} &= \frac{10 \text{ mg/L} \times 0,1 \text{ L}}{1000 \text{ mg/L}} \\
 \text{gram Zn} &= 0,001 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 \text{gram Zn} &= 0,001 \text{ gram} \times \frac{BM \text{ ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{Zn}} \\
 &= 0,001 \text{ gram} \times \frac{287,445 \text{ g/mol}}{65,38 \text{ g/mol}} \\
 &= 0,001 \text{ gram} \times 4,39 \\
 &= 0,00439 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

Jadi, kristal $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yang ditimbang untuk membuat larutan baku Zn 10 mg/L sebesar 0,00439 gram.

Pembuatan Larutan Standar Zn 6 mg/L

Pembuatan larutan standar Zn 6 mg/L sebanyak 25 mL, sebagai berikut:

$$\begin{aligned} M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\ 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 6 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL} \\ V_1 &= \frac{6 \text{ mg/L} \times 25 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} \\ V_1 &= 15 \text{ mL} \end{aligned}$$

Jadi, untuk membuat larutan standar Zn 6 mg/L sebanyak 25 mL dipipet larutan baku Zn 10 mg/L sebanyak 15 mL.

g. Pembuatan Larutan Baku Fe 10 mg/L

Pembuatan larutan baku Fe 10 mg/L, sebagai berikut:

$$\text{gram Fe} = \frac{\text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times V(\text{L})}{1000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)}$$

$$\text{gram Fe} = \frac{10 \text{ mg/L} \times 0,1 \text{ L}}{1000 \text{ mg/L}}$$

$$\text{gram Fe} = 0,001 \text{ gram}$$

$$\begin{aligned} \text{gram Fe} &= 0,001 \text{ gram} \times \frac{BM \text{ FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}}{\text{Fe}} \\ &= 0,001 \text{ gram} \times \frac{278,02 \text{ g/mol}}{55,845 \text{ g/mol}} \\ &= 0,001 \text{ gram} \times 4,97 \\ &= 0,00497 \text{ gram} \sim 0,005 \text{ gram} \end{aligned}$$

Jadi, kristal $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ yang ditimbang untuk membuat larutan baku Fe 10 mg/L sebesar 0,00497 gram ~ 0,005 gram.

Pembuatan Larutan Kerja Fe

- Pembuatan larutan kerja Fe 0 mg/L
- Pembuatan larutan kerja Fe 3 mg/L

$$\begin{aligned}
 M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\
 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 0 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} \\
 V_1 &= \frac{0 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} \\
 V_1 &= 0 \text{ mL}
 \end{aligned}
 \qquad
 \begin{aligned}
 M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\
 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 3 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} \\
 V_1 &= \frac{3 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} \\
 V_1 &= 15 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan kerja Fe 1 mg/L
- Pembuatan larutan kerja Fe 4 mg/L

$$\begin{aligned}
 M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\
 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 1 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} \\
 V_1 &= \frac{1 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} \\
 V_1 &= 5 \text{ mL}
 \end{aligned}
 \qquad
 \begin{aligned}
 M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\
 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 4 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} \\
 V_1 &= \frac{4 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} \\
 V_1 &= 20 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan kerja Fe 2 mg/L
- Pembuatan larutan kerja Fe 6 mg/L

$$\begin{aligned}
 M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\
 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 2 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} \\
 V_1 &= \frac{2 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} \\
 V_1 &= 10 \text{ mL}
 \end{aligned}
 \qquad
 \begin{aligned}
 M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\
 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 6 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} \\
 V_1 &= \frac{6 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} \\
 V_1 &= 30 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

h. Pembuatan Larutan Baku Mn 10 mg/L

Pembuatan larutan baku Mn 10 mg/L, sebagai berikut:

$$\text{gram Mn} = \frac{\text{ppm} \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}} \right) \times V(\text{L})}{1000 \left(\frac{\text{mg}}{\text{g}} \right)}$$

$$\text{gram Mn} = \frac{10 \text{ mg/L} \times 0,1 \text{ L}}{1000 \text{ mg/L}}$$

$$\text{gram Mn} = 0,001 \text{ gram}$$

$$\begin{aligned}
 \text{gram Mn} &= 0,001 \text{ gram} \times \frac{BM \text{ MnSO}_4}{\text{Mn}} \\
 &= 0,001 \text{ gram} \times \frac{151,065 \text{ g/mol}}{55 \text{ g/mol}} \\
 &= 0,001 \text{ gram} \times 2,75 \\
 &= 0,00275 \text{ gram} \sim 0,003 \text{ gram}
 \end{aligned}$$

Jadi, kristal MnSO_4 yang ditimbang untuk membuat larutan baku Mn 10 mg/L sebesar 0,00275 gram ~ 0,003 gram.

Pembuatan Larutan Kerja Logam Mangan (Mn)

- Pembuatan larutan kerja Mn 0 mg/L
- Pembuatan larutan kerja Mn 3 mg/L

$$\begin{aligned}
 M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 & M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\
 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 0 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} & 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 3 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} \\
 V_1 &= \frac{0 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} & V_1 &= \frac{3 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} \\
 V_1 &= 0 \text{ mL} & V_1 &= 15 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan kerja Mn 1 mg/L
- Pembuatan larutan kerja Mn 4 mg/L

$$\begin{aligned}
 M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 & M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\
 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 1 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} & 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 4 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} \\
 V_1 &= \frac{1 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} & V_1 &= \frac{4 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} \\
 V_1 &= 5 \text{ mL} & V_1 &= 20 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

- Pembuatan larutan kerja Mn 2 mg/L
- Pembuatan larutan kerja Mn 5 mg/L

$$\begin{aligned}
 M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 & M_1 \times V_1 &= M_2 \times V_2 \\
 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 2 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} & 10 \text{ mg/L} \times V_1 &= 5 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL} \\
 V_1 &= \frac{2 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} & V_1 &= \frac{5 \text{ mg/L} \times 50 \text{ mL}}{10 \text{ mg/L}} \\
 V_1 &= 10 \text{ mL} & V_1 &= 25 \text{ mL}
 \end{aligned}$$

Lampiran 3. Pembuatan Larutan Kerja untuk Analisis Menggunakan *Atomic Adsorption Spectrophotometer* (AAS) Metode Adisi Standar

1. Analisis Logam Cu

Pembuatan larutan baku Cu 10 mg/L dalam 100 mL pelarut sebagai berikut:

- Ditimbang kristal $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ sebanyak 0,0029 gram. Kristal yang sudah ditimbang kemudian dilarutkan dengan HNO_3 0,5 M.
- Dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas.
- Dihomogenkan.
- Didapatkan larutan baku 10 mg/L.

Pembuatan larutan standar 6 mg/L untuk logam Cu sebagai berikut:

- Dipipet sebanyak 15 mL larutan baku 10 mg/L.
- Dimasukkan dalam labu ukur 25 mL.
- Ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas.
- Dihomogenkan.
- Didapatkan larutan standar dengan konsentrasi 6 mg/L.

Pembuatan larutan variasi volume untuk standar adisi logam Cu dengan variasi volume standar yang digunakan adalah 0 mL; 2 mL; dan 4 mL kemudian ditambahkan 5 mL sampel pada setiap variasi volume standar tersebut. Cara kerja yang digunakan sebagai berikut:

a. Volume standar 0 mL

- Dipipet sebanyak 0 mL larutan standar 6 mg/L.
- Dimasukkan dalam labu ukur 10 mL.
- Ditambahkan 5 mL sampel.
- Ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas.
- Dihomogenkan.

b. Volume standar 2 mL

- Dipipet sebanyak 2 mL larutan standar 6 mg/L..
- Dimasukkan dalam labu ukur 10 mL.
- Ditambahkan 5 mL sampel.

- Ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas.
 - Dihomogenkan.
- c. Volume standar 4 mL
- Dipipet sebanyak 4 mL larutan standar 6 mg/L.
 - Dimasukkan dalam labu ukur 10 mL.
 - Ditambahkan 5 mL sampel.
 - Ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas.
 - Dihomogenkan.

Setelah itu dilakukan pengukuran absorbansi. Absorbansi larutan uji diukur menggunakan AAS pada panjang gelombang 324,7 nm untuk logam Cu (SNI 6989.6–2009).

2. Analisis Logam Zn

Pembuatan larutan baku Zn 10 mg/L dalam 100 mL pelarut sebagai berikut:

- Ditimbang kristal $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ sebanyak 0,0044 gram. Kristal yang sudah ditimbang kemudian dilarutkan dengan HNO_3 0,5 M.
- Dimasukkan dalam labu ukur 100 mL dan ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas.
- Dihomogenkan.
- Didapatkan larutan baku 10 mg/L.

Pembuatan larutan standar 6 mg/L untuk logam Zn sebagai berikut:

- Dipipet sebanyak 15 mL larutan baku 10 mg/L.
- Dimasukkan dalam labu ukur 25 mL.
- Ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas.
- Dihomogenkan.
- Didapatkan larutan standar dengan konsentrasi 6 mg/L.

Pembuatan larutan variasi volume untuk standar adisi logam Cu dengan variasi volume standar yang digunakan adalah 0 mL; 2 mL; dan 4 mL kemudian ditambahkan 5 mL sampel pada setiap variasi volume standar tersebut. Cara kerja yang digunakan sebagai berikut:

- a. Volume standar 0 mL
 - Dipipet sebanyak 0 mL larutan standar 6 mg/L
 - Dimasukkan dalam labu ukur 10 mL.
 - Ditambahkan 5 mL sampel.
 - Ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas.
 - Dihomogenkan.
- b. Volume standar 2 mL
 - Dipipet sebanyak 2 mL larutan standar 6 mg/L
 - Dimasukkan dalam labu ukur 10 mL.
 - Ditambahkan 5 mL sampel.
 - Ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas.
 - Dihomogenkan.
- c. Volume standar 4 mL
 - Dipipet sebanyak 4 mL larutan standar 6 mg/L
 - Dimasukkan dalam labu ukur 10 mL.
 - Ditambahkan 5 mL sampel.
 - Ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas.
 - Dihomogenkan.

Setelah itu dilakukan pengukuran absorbansi. Absorbansi larutan uji diukur menggunakan AAS pada panjang gelombang 213,9 nm untuk logam Zn (SNI 6989.7–2009).

Lampiran 4. Pembuatan Larutan Kerja untuk Analisis Menggunakan *Atomic Adsorption Spectrophotometer* (AAS) Metode Kurva Standar

a. Logam Fe

Pembuatan larutan baku Fe 10 mg/L dalam 100 mL pelarut sebagai berikut:

- Ditimbang 0,0048 gram kristal $\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$
- Dimasukkan dalam labu ukur 100 mL
- Ditambahkan 10 mL aqua regia ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 4:1$) sampai kristal larut
- Ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas

- Dikocok atau dihomogenkan

(SNI 6989.4-2009)

Pembuatan larutan kerja Fe

- Dipipet 0 mL; 5 mL; 10 mL; 15 mL; 20 mL; 30 mL larutan baku Fe 10 mg/L masing-masing ke dalam labu ukur 50 mL.
- Ditambahkan larutan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas sehingga diperoleh konsentrasi logam besi 0 mg/L; 1 mg/L; 2 mg/L; 3 mg/L; 4 mg/L; 6 mg/L.
- Dihomogenkan.
- Diukur dengan AAS pada $\lambda = 248,30$ nm

(SNI 06-6989.4-2004)

b. Logam Mn

Pembuatan larutan baku Mn 10 mg/L dalam 100 ml pelarut sebagai berikut:

- Ditimbang 0,003 gram kristal MnSO_4
- Dimasukkan dalam labu ukur 100 mL
- Ditambahkan 10 mL aqua regia ($\text{HCl} : \text{HNO}_3 = 4:1$) sampai kristal larut
- Ditambahkan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas
- Dikocok atau dihomogenkan

(SNI 6989.5-2009)

Pembuatan larutan kerja Mn

- Dipipet 0 mL; 5 mL; 10 mL; 15 mL; 20 mL; 25 mL larutan baku Mn 10 mg/L masing-masing ke dalam labu ukur 50 mL.
- Ditambahkan larutan HNO_3 0,5 M sampai tanda batas sehingga diperoleh konsentrasi logam besi 0 mg/L; 1 mg/L; 2 mg/L; 3 mg/L; 4 mg/L; 5 mg/L.
- Dihomogenkan.
- Diukur dengan AAS pada $\lambda = 279,5$ nm

(SNI 06-6989.5-2009)

Lampiran 5. Perhitungan Konsentrasi Logam Cu dan Zn Menggunakan Metode Adisi Standar

a. Logam Cu

•Fraksi I

Tabel L1. Data Logam Berat Cu untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi I Menggunakan Metode Adisi Standar

Lokasi	Massa (kg)	Vol. Sampel (mL)	Vol. Standar (mL)	Vol. Total (mL)	Absorbansi	Konsentrasi Sampel (mg/L)	Konsentrasi Sampel (mg/kg)
I	0,001008	5	0	10	-0,0011	-0,32	12,6984
			2		0,0022		
			4		0,0061		
II	0,001004	5	0	10	-0,0001	-0,08	3,1873
			2		0,0029		
			4		0,0069		
III	0,001008	5	0	10	-0,001	-0,2296	9,1097
			2		0,0033		
			4		0,008		
IV	0,001009	5	0	10	-0,0012	-0,288	11,4172
			2		0,0028		
			4		0,0067		
V	0,001009	5	0	10	0,0007	0,1412	5,5967
			2		0,0036		
			4		0,0076		

•Fraksi II

Tabel L2. Data Logam Berat Cu untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi II Menggunakan Metode Adisi Standar

Lokasi	Massa (kg)	Vol. Sampel (mL)	Vol. Standar (mL)	Vol. Total (mL)	Absorbansi	Konsentrasi Sampel (mg/L)	Konsentrasi Sampel (mg/kg)
I	0,000904	5	0	10	-0,0003	-0,08	3,5398
			2		0,0042		
			4		0,0094		
II	0,000925	5	0	10	0,0002	0,0758	3,2774
			2		0,0044		
			4		0,0078		
III	0,000909	5	0	10	0,0005	0,1067	4,6938
			2		0,0038		
			4		0,0076		
IV	0,000918	5	0	10	0,0007	0,192	8,3660
			2		0,0017		
			4		0,0045		
V	0,000865	5	0	10	0,0016	0,416	19,2370
			2		0,0038		
			4		0,0077		

•Fraksi III

Tabel L3. Data Logam Berat Cu untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi III Menggunakan Metode Adisi Standar

Lokasi	Massa (kg)	Vol. Sampel (mL)	Vol. Standar (mL)	Vol. Total (mL)	Absorbansi	Konsentrasi Sampel (mg/L)	Konsentrasi Sampel (mg/kg)
I	0,000872	5	0	10	0,0009	0,225	12,9014
			2		0,0055		
			4		0,0103		
II	0,000906	5	0	10	0,0003	0,075	4,1391
			2		0,0052		
			4		0,0099		
III	0,000882	5	0	10	0,002	0,6333	35,9033
			2		0,0052		
			4		0,0092		
IV	0,000899	5	0	10	0,0014	0,4	22,2469
			2		0,0055		
			4		0,0097		
V	0,000826	5	0	10	0,0014	0,336	20,3390
			2		0,0063		
			4		0,0114		

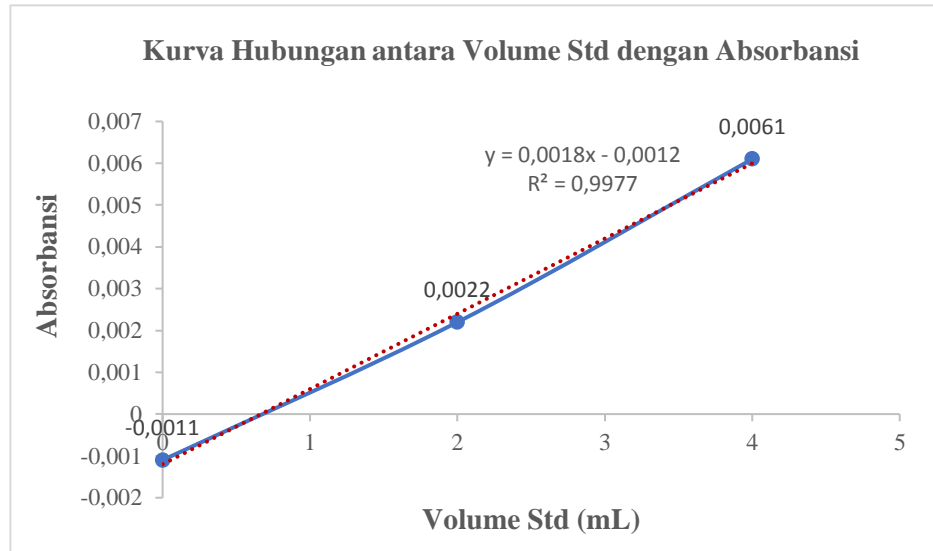
•Fraksi IV

Tabel L4. Data Logam Berat Cu untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi IV Menggunakan Metode Adisi Standar

Lokasi	Massa (kg)	Vol. Sampel (mL)	Vol. Standar (mL)	Vol. Total (mL)	Absorbansi	Konsentrasi Sampel (mg/L)	Konsentrasi Sampel (mg/kg)
I	0,000776	5	0	10	0,0026	0,1029	6,6274
			2		0,0048		
			4		0,008		
II	0,000841	5	0	10	0,0021	0,7059	41,9668
			2		0,0052		
			4		0,0088		
III	0,000789	5	0	10	0,0016	0,4571	28,9698
			2		0,0057		
			4		0,0099		
IV	0,000812	5	0	10	0,0026	1,2	73,8916
			2		0,0051		
			4		0,0076		
V	0,000681	5	0	10	0,0027	1,1571	84,9591
			2		0,0055		
			4		0,0084		

Contoh perhitungan konsentrasi untuk Fraksi I lokasi I, sebagai berikut:

Pembuatan Kurva Adisi Standar



Perhitungan konsentrasi sebagai berikut:

$$Cx = \frac{bc}{mVx} \times fp$$

$$Cx = \frac{-0,0012 \times 6 \text{ mg/L}}{0,0018 \times 0,01 \text{ L}} \times \frac{40}{5}$$

$$Cx = -0,32 \text{ mg/L}$$

Keterangan:

C_x = Konsentrasi sampel	C = Konsentrasi standar yang digunakan
b = Intercept	V_x = Volume sampel yang ditambahkan
	fp = Faktor pengenceran

Jadi, konsentrasi sampel Fraksi 1 di lokasi I adalah sebagai berikut:

$$\text{Konsentrasi } Cu = \frac{Cx \times \text{Vol. sampel awal}}{\text{massa tanah}}$$

$$= \frac{-0,32 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,04 \text{ L}}{0,001008 \text{ kg}}$$

$$= -12,6984 \text{ mg/kg}$$

$$= 12,6984 \text{ mg/kg}$$

$$= 12,7 \text{ mg/kg}$$

Catatan:

Cara perhitungan Fraksi 1 sampai Fraksi 4 untuk sampel lokasi I–V sama seperti di atas.

b. Logam Zn

•Fraksi I

Tabel L5. Data Logam Berat Zn untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi I Menggunakan Metode Adisi Standar

Lokasi	Massa (kg)	Vol. Sampel (mL)	Vol. Standar (mL)	Vol. Total (mL)	Absorbansi	Konsentrasi Sampel (mg/L)	Konsentrasi Sampel (mg/kg)
I	0,001008	5	0	10	0,0059	0,1653	6,5594
			2		0,0338		
			4		0,0661		
II	0,001004	5	0	10	0,026	0,5815	23,1689
			2		0,065		
			4		0,109		
III	0,001008	5	0	10	0,0182	1,1368	45,1128
			2		0,0328		
			4		0,0484		
IV	0,001009	5	0	10	0,0171	0,0781	3,0968
			2		0,0361		
			4		0,058		
V	0,001009	5	0	10	0,0164	0,6196	24,5644
			2		0,0641		
			4		0,0822		

•Fraksi II

Tabel L6. Data Logam Berat Zn untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi II Menggunakan Metode Adisi Standar

Lokasi	Massa (kg)	Vol. Sampel (mL)	Vol. Standar (mL)	Vol. Total (mL)	Absorbansi	Konsentrasi Sampel (mg/L)	Konsentrasi Sampel (mg/kg)
I	0,000904	5	0	10	0,0382	3,71	164,1593
			2		0,0446		
			4		0,0574		
II	0,000925	5	0	10	0,008	0,48	20,7568
			2		0,0283		
			4		0,0434		
III	0,000909	5	0	10	0,018	0,0469	2,0627
			2		0,0612		
			4		0,1077		
IV	0,000918	5	0	10	0,0484	6,1492	267,9385
			2		0,0527		
			4		0,063		
V	0,000865	5	0	10	0,019	1,0334	47,7878
			2		0,0339		
			4		0,0529		

•Fraksi III

Tabel L7. Data Logam Berat Zn untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi III Menggunakan Metode Adisi Standar

Lokasi	Massa (kg)	Vol. Sampel (mL)	Vol. Standar (mL)	Vol. Total (mL)	Absorbansi	Konsentrasi Sampel (mg/L)	Konsentrasi Sampel (mg/kg)
I	0,000872	5	0	10	0,0195	0,4417	25,3287
			2		0,0677		
			4		0,1209		
II	0,000906	5	0	10	0,0573	6,4642	356,7412
			2		0,0673		
			4		0,0785		
III	0,000882	5	0	10	0,0262	1,35	76,5306
			2		0,0456		
			4		0,0709		
IV	0,000899	5	0	10	0,0112	0,2464	13,7057
			2		0,05		
			4		0,1006		
V	0,000826	5	0	10	0,0866	11,0609	669,5442
			2		0,0903		
			4		0,1048		

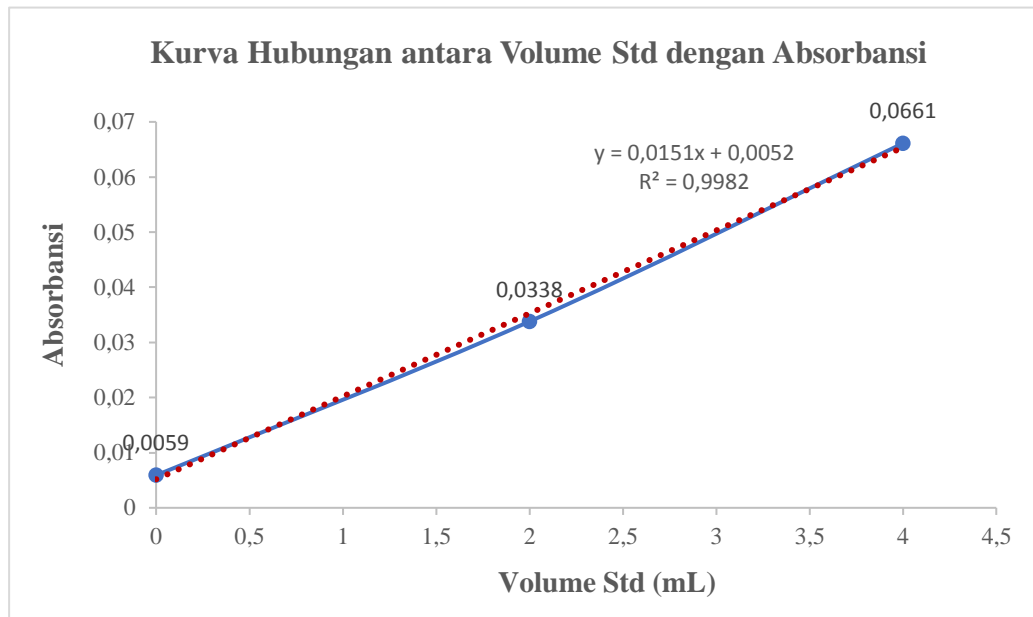
•Fraksi IV

Tabel L8. Data Logam Berat Zn untuk Pengukuran Konsentrasi Fraksi IV Menggunakan Metode Adisi Standar

Lokasi	Massa (kg)	Vol. Sampel (mL)	Vol. Standar (mL)	Vol. Total (mL)	Absorbansi	Konsentrasi Sampel (mg/L)	Konsentrasi Sampel (mg/kg)
I	0,000776	5	0	10	0,054	4,9182	316,8932
			2		0,0674		
			4		0,0803		
II	0,000841	5	0	10	0,0371	1,6535	98,3082
			2		0,0561		
			4		0,0879		
III	0,000789	5	0	10	0,075	3,5060	222,1781
			2		0,1118		
			4		0,1286		
IV	0,000812	5	0	10	0,0675	6,5226	401,6367
			2		0,0794		
			4		0,0921		
V	0,000681	5	0	10	0,0448	2,6938	197,7790
			2		0,0588		
			4		0,0832		

Contoh perhitungan konsentrasi untuk Fraksi I lokasi I

Pembuatan Kurva Adisi Standar, sebagai berikut:



Perhitungan konsentrasi sebagai berikut:

$$Cx = \frac{bC}{mVx} \times fp$$

$$Cx = \frac{0,0052 \times 6 \text{ mg/L}}{0,0151 \times 0,01 \text{ L}} \times \frac{40}{5}$$

$$Cx = 0,1653 \text{ mg/L}$$

Keterangan:

C_x = Konsentrasi sampel

b = Intercept

C = Konsentrasi standar yang digunakan

V_x = Volume sampel yang ditambahkan

fp = Faktor pengenceran

Jadi, konsentrasi sampel Fraksi 1 di lokasi I adalah sebagai berikut:

$$\begin{aligned} \text{Konsentrasi Zn} &= \frac{Cx \times \text{Vol. sampel awal}}{\text{massa tanah}} \\ &= \frac{0,1653 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 0,04 \text{ L}}{0,001008 \text{ kg}} \\ &= 6,6694 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Catatan:

Cara perhitungan Fraksi 1 sampai Fraksi 4 untuk sampel lokasi I–V sama seperti di atas.

Lampiran 6. Perhitungan Konsentrasi Logam Fe Total dan Mn Total Menggunakan Kurva Standar

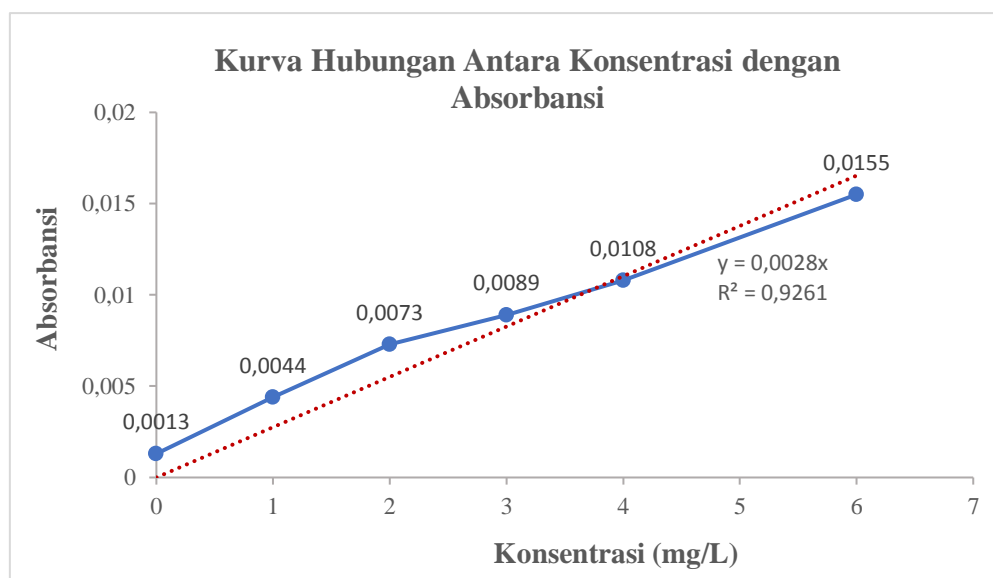
a. Logam Fe Total

Tabel L9. Data Logam Berat Fe untuk Pengukuran Konsentrasi Menggunakan Metode Kurva Standar

Lokasi	Massa Sampel (gram)	Massa Sampel (kg)	Volume Sampel (L)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/L)	Konsentrasi (mg/kg)
I	1,005	0,001005	0,05	0,6952	248,2857	12352,5231
II	1,004	0,001004	0,05	0,7247	258,8214	12889,5134
III	1,005	0,001005	0,05	0,7022	250,7857	12476,9012
IV	1,005	0,001005	0,05	0,7475	266,9643	13281,8053
V	1,005	0,001005	0,05	0,7264	259,4286	12906,8941

Pembuatan kurva standar, sebagai berikut:

No	Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
Standar 1	0	0,0013
Standar 2	1	0,0044
Standar 3	2	0,0073
Standar 4	3	0,0089
Standar 5	4	0,0108
Standar 6	6	0,0155



Perhitungan konsentrasi sampel dalam mg/L, sebagai berikut:

$$\text{Rumus: } C_{\text{sampel}} = \frac{A_{\text{sampel}}}{\varepsilon b}$$

$$C_{\text{sampel}} = \frac{A_{\text{sampel}}}{a}$$

• Lokasi I

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{A_{\text{sampel}}}{a} \\ &= \frac{0,6952}{0,0028} \\ &= 248,2857 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

• Lokasi III

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{A_{\text{sampel}}}{a} \\ &= \frac{0,7022}{0,0028} \\ &= 250,7857 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

• Lokasi V

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{A_{\text{sampel}}}{a} \\ &= \frac{0,7264}{0,0028} \\ &= 259,4286 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

• Lokasi II

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{A_{\text{sampel}}}{a} \\ &= \frac{0,7247}{0,0028} \\ &= 258,8214 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

• Lokasi IV

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{A_{\text{sampel}}}{a} \\ &= \frac{0,7475}{0,0028} \\ &= 266,9643 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

Perhitungan konsentrasi sampel dalam mg/kg, sebagai berikut:

$$\text{Rumus: } C_{\text{sampel}} = \frac{\text{Konsentrasi sampel } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \times fp \times \text{Volume sampel (L)}}{\text{massa sampel (kg)}}$$

• Lokasi I

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{248,2857 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1 \times 0,05 \text{ mL}}{0,001005 \text{ kg}} \\ &= 12352,5231 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

• Lokasi IV

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{266,9643 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1 \times 0,05 \text{ mL}}{0,001005 \text{ kg}} \\ &= 13281,8053 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

• Lokasi II

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{258,8214 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1 \times 0,05 \text{ mL}}{0,001004 \text{ kg}} \\ &= 12889,5134 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

• Lokasi V

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{259,4286 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1 \times 0,05 \text{ mL}}{0,001005 \text{ kg}} \\ &= 12906,8941 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

• Lokasi III

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{250,7857 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1 \times 0,05 \text{ mL}}{0,001005 \text{ kg}} \\ &= 12476,9012 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

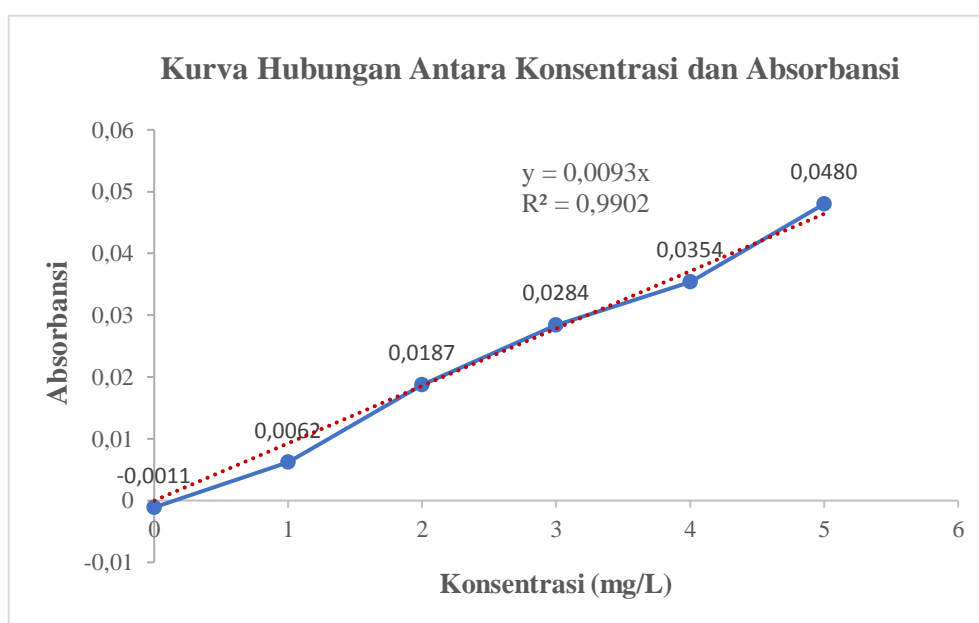
b. Logam Mn Total

Tabel L10. Data Logam Berat Mn untuk Pengukuran Konsentrasi Menggunakan Metode Kurva Standar

Lokasi	Massa Sampel (gram)	Massa Sampel (kg)	Volume Sampel (L)	Absorbansi	Konsentrasi (mg/L)	Konsentrasi (mg/kg)
I	1,005	0,001005	0,05	0,1874	20,1505	1002,5143
II	1,004	0,001004	0,05	0,1781	19,1505	953,7120
III	1,005	0,001005	0,05	0,1540	16,5591	823,8378
IV	1,005	0,001005	0,05	0,1914	20,5806	1023,9127
V	1,005	0,001005	0,05	0,2464	26,4946	1318,1405

Pembuatan Kurva Standar, sebagai berikut:

No	Konsentrasi (mg/L)	Absorbansi
Standar 1	0	-0,0011
Standar 2	1	0,0062
Standar 3	2	0,0187
Standar 4	3	0,0284
Standar 5	4	0,0354
Standar 6	5	0,0480



Perhitungan konsentrasi sampel dalam mg/L, sebagai berikut:

$$\text{Rumus: } C_{\text{sampel}} = \frac{A_{\text{sampel}}}{\varepsilon b}$$

$$C_{\text{sampel}} = \frac{A_{\text{sampel}}}{a}$$

• Lokasi I

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{A_{\text{sampel}}}{a} \\ &= \frac{0,1874}{0,0093} \\ &= 20,1505 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

• Lokasi III

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{A_{\text{sampel}}}{a} \\ &= \frac{0,1540}{0,0093} \\ &= 16,5591 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

• Lokasi V

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{A_{\text{sampel}}}{a} \\ &= \frac{0,2464}{0,0093} \\ &= 26,4946 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

• Lokasi II

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{A_{\text{sampel}}}{a} \\ &= \frac{0,1781}{0,0093} \\ &= 19,1505 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

• Lokasi IV

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{A_{\text{sampel}}}{a} \\ &= \frac{0,1914}{0,0093} \\ &= 20,5806 \text{ mg/L} \end{aligned}$$

Perhitungan konsentrasi sampel dalam mg/kg, sebagai berikut:

$$\text{Rumus: } C_{\text{sampel}} = \frac{\text{Konsentrasi sampel } \left(\frac{\text{mg}}{\text{L}}\right) \times fp \times \text{Volume sampel (L)}}{\text{massa sampel (kg)}}$$

• Lokasi I

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{20,1505 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1 \times 0,05 \text{ mL}}{0,001005 \text{ kg}} \\ &= 1002,5143 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

• Lokasi IV

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{20,5806 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1 \times 0,05 \text{ mL}}{0,001005 \text{ kg}} \\ &= 1023,9127 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

• Lokasi II

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{19,1505 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1 \times 0,05 \text{ mL}}{0,001004 \text{ kg}} \\ &= 953,7120 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

• Lokasi V

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{26,4946 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1 \times 0,05 \text{ mL}}{0,001005 \text{ kg}} \\ &= 1318,1405 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

• Lokasi III

$$\begin{aligned} C_{\text{sampel}} &= \frac{16,5591 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \times 1 \times 0,05 \text{ mL}}{0,001005 \text{ kg}} \\ &= 823,8378 \text{ mg/kg} \end{aligned}$$

Lampiran 7. Dokumentasi Penelitian

1. Sampling



Lokasi I



Lokasi II



Lokasi III



Lokasi IV



Lokasi V

2. Analisis Fraksi Logam Berat Menggunakan Metode BCR

a. Logam Fraksi 1



Sampel tanah yang sudah ditambahkan larutan CH_3COOH 0,11 M



Sampel tanah hasil sentrifugasi (Ekstrak Fraksi 1)

b. Logam Fraksi 2



Sampel tanah yang sudah ditambahkan larutan $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 0,5 M



Sampel tanah hasil sentrifugasi (Ekstrak Fraksi 2)

c. Logam Fraksi 3



Sampel tanah yang sudah ditambahkan larutan H_2O_2 8,8 M



Sampel tanah didestruksi dengan *water bath* suhu 85°C



Penambahan larutan $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$ 1 M



Ekstrak Fraksi 3

d. Logam Fraksi 4



Sampel tanah yang ditambahkan pelarut aqua regia 3:1 ($\text{HCl} : \text{HNO}_3$)



Ekstrak Fraksi 4

Lampiran 8. Kriteria Penilaian Sifat Kimia Tanah Berdasarkan Balai Penelitian Tanah

Tabel L11. Kriteria Penilaian Sifat Kimia Tanah

Parameter Tanah	Nilai					
	Sangat Rendah	Rendah	Sedang	Tinggi	Sangat Tinggi	
C-Total (%)	< 1	1–2	2–3	3–5	> 5	
KTK (meq/100g)	< 5	5–16	17–24	25–40	> 40	
	Sangat Masam	Masam	Agak Masam	Netral	Agak Alkalin	Alkalin
pH	< 4,5	4,5–5,5	5,5–6,5	6,5–7,5	7,8–8,5	> 8,5

Sumber: Balai Penelitian Tanah (2009)

Lampiran 9. Sertifikat Bebas Plagiasi

plagiarism-detector
Cutting-edge class tool for plagiarism detection and prevention

19 0519 T


KEMENTERIAN RISET, TEKNOLOGI, DAN PENDIDIKAN TINGGI
UNIVERSITAS BRAWIJAYA
PASCASARJANA

SERTIFIKAT BEBAS PLAGIASI
 Nomor: 2967/UN10.F40/PN/2018
 Sertifikat ini diberikan kepada:

Nama	: Rifnida Azmi Fitratian
NIM	: 166090200011003
Program Studi	: Program Magister Kimia
Fakultas	: Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam
Universitas	: Universitas Brawijaya

Dengan Judul Tesis
Sifat Fisika-Kimia Tanah sebagai Indikator Ketersediaan Logam Berat Cu dan Zn di Badan Air

Telah dideteksi tingkat plagiasinya secara online pada tanggal **13 Desember 2018**
 dan dinyatakan **bebas plagiasi** dengan kriteria toleransi $\leq 5\%$.


 Dr. Abdul Hakim, M.Si
 NIP. 19610202 198503 1 006

Malang, 18 Desember 2018
 Ketua Badan Penerbitan Jurnal

 Lukman Hakim, S.Si, M.Sc, Dr.Sc.
 NIP. 19820412 200312 1 002